

Untersuchung der Wechselwirkung
von Molekülen mit Festkörperoberflächen
durch laserinduzierte Fluoreszenz

Dissertation
der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Ferdinand Frenkel
aus Waldenburg/Schlesien

München, den 24. Januar 1983

Untersuchung der Wechselwirkung
von Molekülen mit Festkörperoberflächen
durch laserinduzierte Fluoreszenz

Dissertation
der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Ferdinand Frenkel
aus Waldenburg/Schlesien

München, den 24. Januar 1983

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Walther

2. Gutachter: Prof. Dr. J. Brandmüller

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Februar 1983



Zusammenfassung

Im vorliegenden Experiment wurden elementare Vorgänge an Oberflächen mit Hilfe von Laserdiagnostik untersucht. Das Ziel war es, die Kenntnis der Energieaustauschprozesse bei der Wechselwirkung eines einfachen zweiatomigen Moleküls mit Festkörperoberflächen im Hinblick auf die inneren molekularen Freiheitsgrade zu erweitern. Durch laserinduzierte Fluoreszenz mit einer schmalbandigen, durchstimbaren Laserlichtquelle für den ultravioletten Spektralbereich konnten neue Einblicke in die Grenzflächenprozesse zwischen Gas und Festkörper gewonnen werden.

Unter definierten Bedingungen für die untersuchten Oberflächen wurde im Ultrahochvakuum ein Strahl von Stickstoffmonoxidmolekülen an zwei unterschiedlichen Proben gestreut. Vor und nach dem Oberflächenkontakt wurden die inneren Energiezustände der Teilchen mit Hilfe des Lasers abgetastet. Die hohe Empfindlichkeit des Meßverfahrens ermöglichte es, bei Teilchendichten von 10^8 Molekülen pro cm^3 die Besetzung der Rotationszustände im Grundzustandsdublett der gestreuten Moleküle zu bestimmen. Zusammen mit einer ergänzenden massenspektrometrischen Analyse der Teilchen bezüglich ihrer Streuwinkelverteilung gelang es damit zum ersten Mal, die Dynamik der Wechselwirkung zwischen Molekülen und Festkörperoberflächen umfassend zu studieren. Dabei wurden die Temperatur der Probenoberflächen, die kinetische Eingangsenergie und der Einfallswinkel der Moleküle zur Oberflächennormalen verändert.

Die Teilchen im Molekularstrahl vor der Streuung waren rotationsmäßig "kalt"; nur wenige niedrige Rotationszustände waren besetzt. Beim Oberflächenkontakt wurden die Moleküle rotationsmäßig "aufgeheizt"; in allen untersuchten Fällen ließen sich bei den gestreuten Teilchen in der Besetzungsdichte der inneren Energiezustände Boltzmann-Verteilungen beobachten, die in Rotation und Feinstruktur durch eine gemeinsame Temperatur zu kennzeichnen waren.

Eine schwach inelastische Wechselwirkung mit überwiegend spekularer Streuwinkelverteilung der Moleküle konnte an Graphitoberflächen untersucht werden, wenn die Probenoberfläche höher war als etwa 400 K. In diesem Bereich erweist sich die Ankopplung der inneren Energiezustände der Moleküle an die Phononen des verhältnismäßig "starren" Graphitgitters als schwach. Die Temperatur der Besetzungsdichteverteilung in Rotation und Feinstruktur der gestreuten Moleküle war in diesem Fall

niedriger als die Oberflächentemperatur und unabhängig davon, besaß jedoch eine Abhängigkeit von der Eingangsgeschwindigkeit der Teilchen. Das bedeutet, daß beim schwach inelastischen Oberflächenkontakt im wesentlichen eine Umwandlung von Translations- in Rotationsenergie stattfindet. Erst bei sinkender Oberflächentemperatur wurde eine Anpassung der Rotationstemperatur an das Festkörperwärmebad festgestellt; dies läßt sich mit einer erhöhten Trapping-Wahrscheinlichkeit im Physisorptionspotential von Graphit erklären, in dem eine ungehinderte Rotation der vorübergehend eingefangenen Moleküle möglich ist.

Bei Experimenten mit einer Platin(111)-Oberfläche dagegen lag im gesamten untersuchten Temperaturbereich vorwiegend Adsorptions-Desorptions-Verhalten vor. Aufgrund der hohen Haftwahrscheinlichkeit der auftretenden Moleküle bildet sich auf der Platinoberfläche unterhalb von etwa 450 K eine Gleichgewichtsbedeckung aus, so daß bei kälterer Probe das Trapping in zunehmendem Maße in einem Precursor-Potential auf adsorbierenden NO-Molekülen stattfindet. Mit sinkender Oberflächentemperatur läßt sich daher ein Übergang von einer Chemisorptions- zu einer reinen Precursorwechselwirkung beobachten. Bei beiden Prozessen ließ sich die Effizienz des Trapping-Vorganges daran aufzeigen, daß die innere Energieverteilung der desorbierten Moleküle jeweils unabhängig war von ihrer kinetischen Energie vor dem Oberflächenkontakt; die desorbierten Teilchen haben jegliche Information über ihre energetischen Eingangsparameter verloren. Im Precursor-Zustand bis zu etwa 300 K aufwärts können sich die Moleküle rotationsmäßig vollkommen an die Oberflächentemperatur anpassen. Chemisorbierte Moleküle jedoch desorbieren oberhalb von etwa 450 K trotz einer verhältnismäßig langen mittleren Verweilzeit an der Oberfläche mit einer gegenüber dem Festkörper deutlich "kälteren" Rotationsverteilung; die Rotationstemperatur zeigte in diesem Bereich eine nur schwache Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur. Diese Ergebnisse lassen sich mit einer freien Rotation der Moleküle im locker gebundenen Precursor-Zustand und mit einer gehinderten Rotation von chemisorbierten Molekülen erklären. Der Energieinhalt der gehinderten Rotation hängt im wesentlichen von den Eigenschaften der Molekül-Substrat-Bindung ab und wird beim Desorptionsprozeß in freie Rotationszustände umverteilt.

Durch Vorbedeckung der Platin-Oberfläche mit einer Adsorptionsschicht von Sauerstoffatomen ließ sich gegenüber der reinen Fläche die Tiefe des Chemisorptionspotentials für NO verringern. Dies führte zu einer im Vergleich zur reinen Oberfläche deutlich niedrigeren Rotationstemperatur

gestreuter Teilchen. Die starke Abhängigkeit der Rotationstemperatur von der kinetischen Eingangsenergie der Moleküle gibt Aufschluß über einen gewichtigen Anteil schwach inelastisch wechselwirkender Moleküle: eine Sauerstoffschicht bietet auftreffenden Molekülen beim Oberflächenkontakt weniger Möglichkeiten zur Energiedissipation im Festkörper als eine reine Platin-Fläche.

Speziell an der vorbedeckten Platinoberfläche erwies sich die Diagnostik der inneren Energieverteilung als empfindliche Sonde für das gegenüber dem reinen Platin geänderte Wechselwirkungspotential zwischen NO und der Streufläche.

Gegenüber der Beobachtung der Winkelverteilung und der Kinetik der gestreuten Teilchen ermöglichten die mit Hilfe der Laserdiagnostik gewonnenen Ergebnisse einen weit tieferen Einblick in das Energieaustauschverhalten zwischen Molekül und Oberfläche. Die spektroskopische Untersuchung der Relaxation von Rotation und Elektronenspin beim Kontakt der NO-Moleküle mit den Oberflächenatomen ließ neben einer quantitativen Erfassung innerer Energiezustände auch Schlüsse zu über die Natur der elektronischen Wechselwirkung.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555210_0020

INHALTSVERZEICHNIS

I. <u>Einführung</u>	1
II. <u>Grundlagen</u>	3
1. Wechselwirkung von Molekülen mit Festkörperoberflächen	3
2. Dynamik der Oberflächenstreuung von Molekülen	5
3. Überblick über theoretische Beschreibungen	8
III. <u>Untersuchung inelastischer Effekte bei der Streuung von Molekülen an Festkörperoberflächen</u>	11
1. Anregungen des Festkörpers	11
2. Untersuchungen des Translationsfreiheitsgrades	12
3. Untersuchung innerer Energiezustände	14
IV. <u>Ziel der Arbeit</u>	17
1. Laserinduzierte Fluoreszenz am NO-Molekül	17
2. Untersuchte Elementarvorgänge bei der Streuung an Oberflächen	20
V. <u>Experimenteller Aufbau</u>	22
1. Überblick	22
2. Lasersystem	23
2. 1. Excimerlaser	23
2. 2. Farbstofflaser	23
2. 3. Frequenzverdopplung	25
3. Molekularstrahlapparatur	27
4. Verwendete Proben	29
5. Die Laserdiagnostikvorrichtung in der Streukammer	30
6. Referenzzelle	33
7. Nachweissystem	33
VI. <u>Spektroskopie und Test der Apparatur</u>	35
1. Spektroskopie des NO-Moleküls	35
2. Meßmethode und Auswertung	41
3. Kontrolle der Meßanordnung	42
3. 1. Linearitätstest	42
3. 2. Eichmessung	44
4. Meßgeometrie und Nachweisempfindlichkeit	44
5. Fehlerbetrachtung	47

VII. <u>Experimente, Meßergebnisse und Diskussion</u>	49
1. Molekularstrahl	49
1. 1. Innere Energieverteilung im NO-Strahl	49
1. 2. Bestimmung der kinetischen Energie der Strahlmoleküle	51
1. 3. Innere Energieverteilung im geseedeten Strahl	52
1. 4. Abschätzung der kinetischen Energie der Moleküle im geseedeten Strahl	54
1. 5. Diskussion der Meßergebnisse	55
2. Streuexperimente	58
2. 1. Streuung an einer Graphitoberfläche	58
2. 1. 1. Streuung am Graphitkristall	58
2. 1. 2. Streuung am graphitisierten Platinkristall	64
2. 1. 3. Zusammenfassung der Meßergebnisse an Graphitoberflächen	68
2. 1. 4. Interpretation und Diskussion der Ergebnisse	70
2. 2. Streuung an einer Platinoberfläche	77
2. 2. 1. Streuung an der reinen Platin(111)-Oberfläche	77
2. 2. 2. Streuung an der sauerstoffbedeckten Platinoberfläche	83
2. 2. 3. Zusammenfassung der Meßergebnisse an der Platinoberfläche	86
2. 2. 4. Interpretation und Diskussion der Ergebnisse	88
VIII. <u>Zusammenfassende und vergleichende Betrachtung</u>	94
IX. <u>Literaturverzeichnis</u>	101

I. Einführung

Das Verständnis der Vorgänge an der Grenzfläche zwischen Gas und Festkörper ist von großer Bedeutung für die Klärung der weitreichenden Problemkreise der heterogenen Katalyse. Das diesbezügliche Interesse von Forschung und Technik führte parallel zum Fortschritt in der Technologie des Ultrahochvakuums auch zur Entwicklung einer Reihe oberflächensensitiver Diagnosemethoden /1/.

So läßt sich beispielsweise ein einzelner aktiver Katalysatorplatz, vervielfacht durch die periodische Struktur einer wohlpräparierten Oberfläche, mittlerweile einer Untersuchung unter definierten Bedingungen zugänglich machen. Man kann einerseits im statischen Fall die Bindungsstruktur adsorbierter Gaspartikel studieren, andererseits bedarf es eines Einblicks in die Dynamik der Oberflächenprozesse und der zugrundeliegenden elementaren Schritte von Adsorption, Desorption, Migration und Reaktion.

Vor allem der primären Wechselwirkung beim Auftreffen eines Gaspartikels auf eine Oberfläche kommt besondere Bedeutung zu, da dadurch die Entscheidung über Adsorption, Trapping oder Reflexion des Teilchens fällt. Als vielseitige Untersuchungsmethode für diesen Aspekt der Oberflächendynamik kristallisierte sich die Streuung von Teilchenstrahlen an Oberflächen heraus /2 - 7/. Dabei werden bevorzugt Winkel- und Geschwindigkeitsverteilungen der gestreuten Teilchen analysiert. Dies liefert bei Streuvorgängen von Atomen an Festkörperoberflächen ausreichende Aussagen über Impuls- und Energieübertrag, um einfache Modellvorstellungen der diesbezüglichen Wechselwirkung zu testen /8/.

Durch solche Experimente ist es auch möglich, Information über das Wechselwirkungspotential zwischen Atom und Oberfläche /9/, über die geometrische Struktur /10/ und über zweidimensionale elementare Anregungen der Oberfläche /11/ zu erhalten.

Im Fall von Molekülen kompliziert sich die Beschreibung des Wechselwirkungsvorgangs mit der Oberfläche, da neben der Translation der Teilchen /12, 13/ auch die zusätzlichen Freiheitsgrade von Vibration und Rotation berücksichtigt werden müssen.

Indirekte experimentelle Evidenz für eine Änderung der Rotationsenergieverteilung beim Stoß erhält man aus der Beugungsstruktur von Wassermolekülen an Ionenkristalloberflächen /14, 15/; eine zusätzliche Analyse der Geschwindigkeitsverteilung weist auf die Anregung von Pho-

nonen hin /16/. Eine vollkommene Beschreibung molekularer Streuprozesse müßte jedoch, betrachtet man den Festkörper als perfektes Wärmebad, alle energetischen Parameter der Gaspartikel vor und nach dem Stoß enthalten. Eine erste direkte Aussage über die innere Energieverteilung von Stickstoffmolekülen nach deren Wechselwirkung mit unterschiedlichen Metalloberflächen erfolgte mit Hilfe der elektroneninduzierten Fluoreszenz /17, 18/.

Gegenüber dieser Technik, die auf die Diagnose von N_2 beschränkt blieb /19/, stellt bei der Abfrage innerer Energiezustände von Molekülen der Einsatz des Lasers einen beträchtlichen Fortschritt im Hinblick auf Empfindlichkeit und Anwendungsbreite dar. Mit der Methode der laserinduzierten Fluoreszenz /20, 21/ beispielsweise lassen sich Moleküle selektiv in einem bestimmten Vibrations-Rotations-Zustand nachweisen, die Detektionsgrenze jedoch ist mit der der besten Massenspektrometer vergleichbar. Diese lineare laserspektroskopische Technik trägt bereits zur Untersuchung zahlreicher Gasphasenprozesse bei, wobei die Ermittlung der Energieverteilung von Molekülen nach Stoßvorgängen, von Produktmolekülen aus chemischen Reaktionen in gekreuzten Molekularstrahlen und von Fragmenten aus Photodissoziationsprozessen besondere Aktualität besitzt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die laserinduzierte Fluoreszenzmethode erstmals zur Untersuchung von molekularen Streuvorgängen an definierten Oberflächen und unter Ultrahochvakuumbedingungen einzusetzen; die inneren Energiezustände der Teilchen sollten vor und nach dem Kontakt mit der Oberfläche abgetastet werden. Als Sondenmolekül wurde Stickstoffmonoxid ausgewählt, da es für die Laserspektroskopie wie auch für die Handhabung im Molekularstrahl und im Ultrahochvakuum gleichermaßen geeignet ist.

Die experimentellen Details dazu sollen später ausführlicher besprochen werden. Zunächst seien die allgemeinen Grundlagen der Wechselwirkung von Molekülen mit Festkörperoberflächen diskutiert. Nach der Klassifizierung der Oberflächenstreuprozesse und einem Überblick über deren theoretische Beschreibung wird auf eine Auswahl experimenteller Untersuchungsergebnisse eingegangen.

II. Grundlagen

II. 1. Wechselwirkung von Molekülen mit Festkörperoberflächen

Grenzflächenprozesse sind Vielteilchenprozesse; die vielfältigen wechselseitigen Einflüsse der daran beteiligten Teilchen erschweren eine einfache Beschreibung. Dies erzwingt idealisierende Näherungen; so wird die Oberfläche als völlig ebene zweidimensionale und periodische Anordnung identischer Atome angenommen. Mittelt man in erster Näherung die gegenseitigen Vielteilcheneinflüsse heraus, so läßt sich die Wechselwirkung eines Moleküls mit einer Festkörperoberfläche analog zur intermolekularen Gasphasenwechselwirkung durch ein Lennard-Jones-Potential /22/ beschreiben. Die Abstandskoordinate zeigt in Richtung der Oberflächennormalen, und der abstoßende Potentialast wird wirksam, wenn das Teilchen der Oberfläche so nahe kommt, daß die Elektronendichteverteilungen von Molekül und Oberflächenatomen zu überlappen beginnen. Die Tiefe des Potentialwalls kann durch die Adsorptionswärme E_a des Moleküls, die einer Messung zugänglich ist, angegeben werden.

Die Anziehung des Moleküls kann je nach der Art von Teilchen und Oberfläche durch Dispersionskräfte, durch Dipol-Wechselwirkungen oder durch Valenzkräfte erfolgen. Spürt das Teilchen an der Oberfläche nur langreichweitige Dispersionskräfte, so führt dies zur Physisorption mit einer verhältnismäßig niedrigen Adsorptionswärme von weniger als 0,2 eV. Im Gegensatz dazu ist die Chemisorption eine stärker lokalisierte chemische Bindung des Moleküls an die Oberfläche mit zugehörigen Potentialtiefen von bis zu etwa 4 eV. Kommt es zu dissoziativer Chemisorption, so erhöht sich der Potentialwall um die Dissoziationsenergie (siehe Abb. 1). Die Energie am Potentialminimum besitzt wegen der periodischen Anordnung der Atome einen etwa sinusförmigen Verlauf parallel zur Oberfläche. Die resultierende Barrierenhöhe E_m ist als Aktivierungsbarriere für die Diffusion entlang der Oberfläche ein Maß für die Mobilität adsorbierter Teilchen.

Die genaue Form des Potentials hängt also zum einen von der Art des Moleküls und der Beschaffenheit der Oberfläche ab, zum anderen, falls unterschiedliche Bindungszustände möglich sind, auch von der Art der gegenseitigen Bindung. Lage und Orientierung der Moleküle bezüglich der Oberfläche spielen hier eine wichtige Rolle.

Dabei wurde bisher noch nicht berücksichtigt, daß sich Teilchen auf der

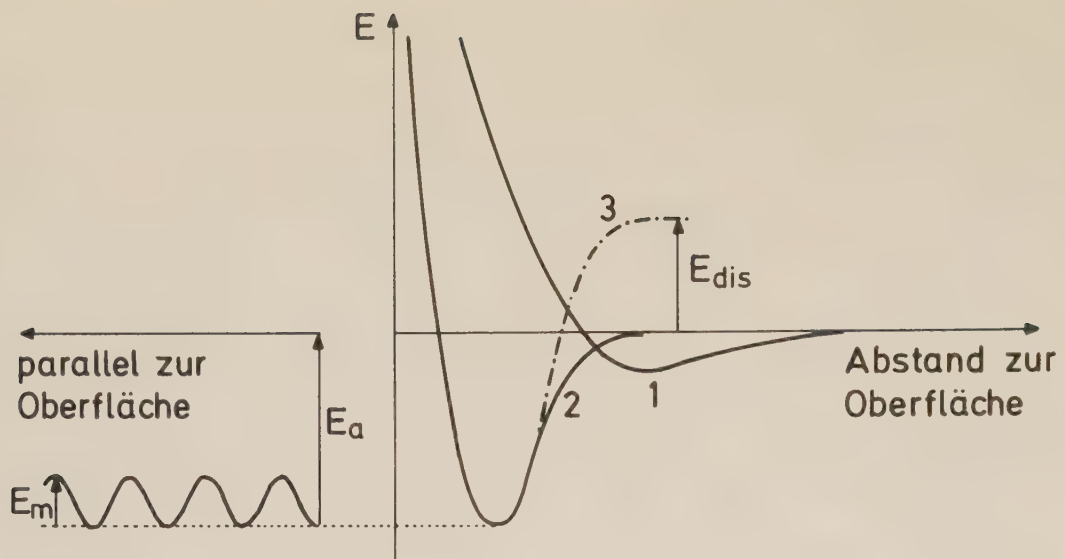


Abb. 1: rechts: Potentielle Energie eines Moleküls als Funktion des Abstands zur Oberfläche für folgende Wechselwirkungen: Physisorption (1), Chemisorption (2), dissoziative Chemisorption (3)

links: Änderung des Potentialminimums für Chemisorption parallel zur Oberfläche

(E_{dis} = Dissoziationsenergie des freien Moleküls,
 E_a = Adsorptionswärme,
 E_m = Aktivierungsenergie für Oberflächendiffusion im chemisorbierten Zustand)

Oberfläche auch gegenseitig beeinflussen. Aufgrund lateraler Wechselwirkungen der Adsorbate kann es bei teilweise bedeckter Oberfläche zu einer Gestaltänderung des Potentials kommen. Hierbei bleibt der Gleichgewichtsabstand der gebundenen Moleküle erhalten, aber die Potentialtiefe verringert sich mit zunehmendem Bedeckungsgrad.

Ein Molekül aus der Gasphase tritt beim Kontakt mit einer vorbedeckten Oberfläche als erstes mit den bereits vorab adsorbierten Molekülen in Wechselwirkung. In dem sogenannten "Precursor"-Potential befindet es sich dann in einem mit der Physisorption vergleichbaren hochmobilen Zustand. Von dort aus kann es, wenn es einen freien Bindungsplatz vorfindet, nach Überwindung einer Aktivierungsbarriere E_b chemisorbiert werden (siehe Abb. 2).

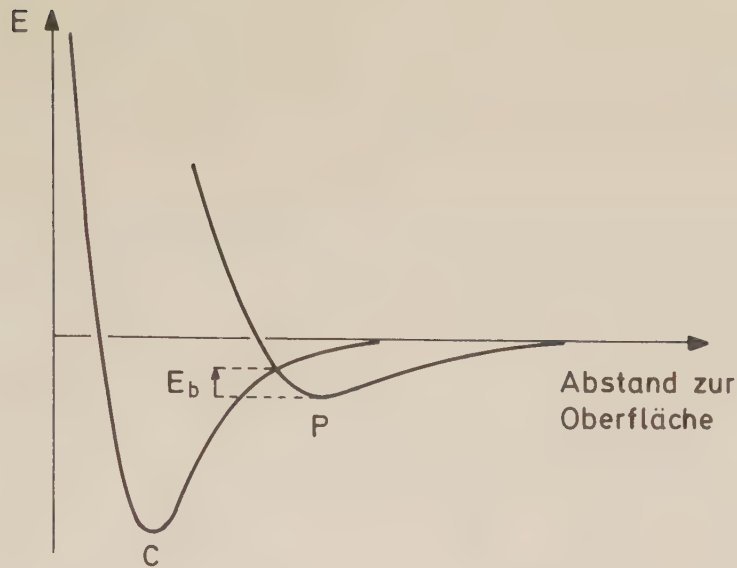


Abb. 2: Potentielle Energie eines Moleküls im chemisorbierten Zustand (C) und im Precursor-Zustand (P)
(E_b = Aktivierungsbarriere zwischen Precursor- und Chemisorptionspotential)

II. 2. Dynamik der Oberflächenstreuung von Molekülen

Bei der folgenden Diskussion der dynamischen Aspekte der Gas-Oberflächen-Wechselwirkung soll das Hauptgewicht auf den Streuvorgängen liegen. Trifft ein neutrales Molekül auf eine Festkörperoberfläche auf, so können sich folgende Vorgänge abspielen:

- 1) Das Molekül verliert seine kinetische Energie völlig an den Festkörper und wird adsorbiert.
- 2) Das Molekül verliert einen Teil seiner kinetischen Energie und erfährt einen Einfang in einem "Precursor"-Zustand /23/. Es besitzt hohe Mobilität und steht mit der Oberfläche in einem regen Energieaustausch. Vom Precursor aus ist Adsorption oder Desorption in die Gasphase möglich; die Desorption erfolgt im allgemeinen in einer diffusen Winkelverteilung.
- 3) Das Molekül wird von der Oberfläche in einer charakteristischen Winkelverteilung reflektiert, die abhängig ist vom Einfallswinkel des Teilchens, von der Temperatur der Oberfläche und der Natur der Gas-Oberflächen-Wechselwirkung.

Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Energieaustauschprozesse zwischen Gas und Oberfläche kann man in einem dynamischen Experiment ziehen, in dem man einen Teilchenstrahl niedriger Divergenz unter einem bestimmten Einfallswinkel auf eine Oberfläche auftreffen läßt und die Winkelverteilung der gestreuten Teilchen in der Streuebene analysiert. Die Winkelverteilungen lassen sich drei grundlegenden Wechselwirkungsvorgängen zuordnen (siehe Abb. 3):

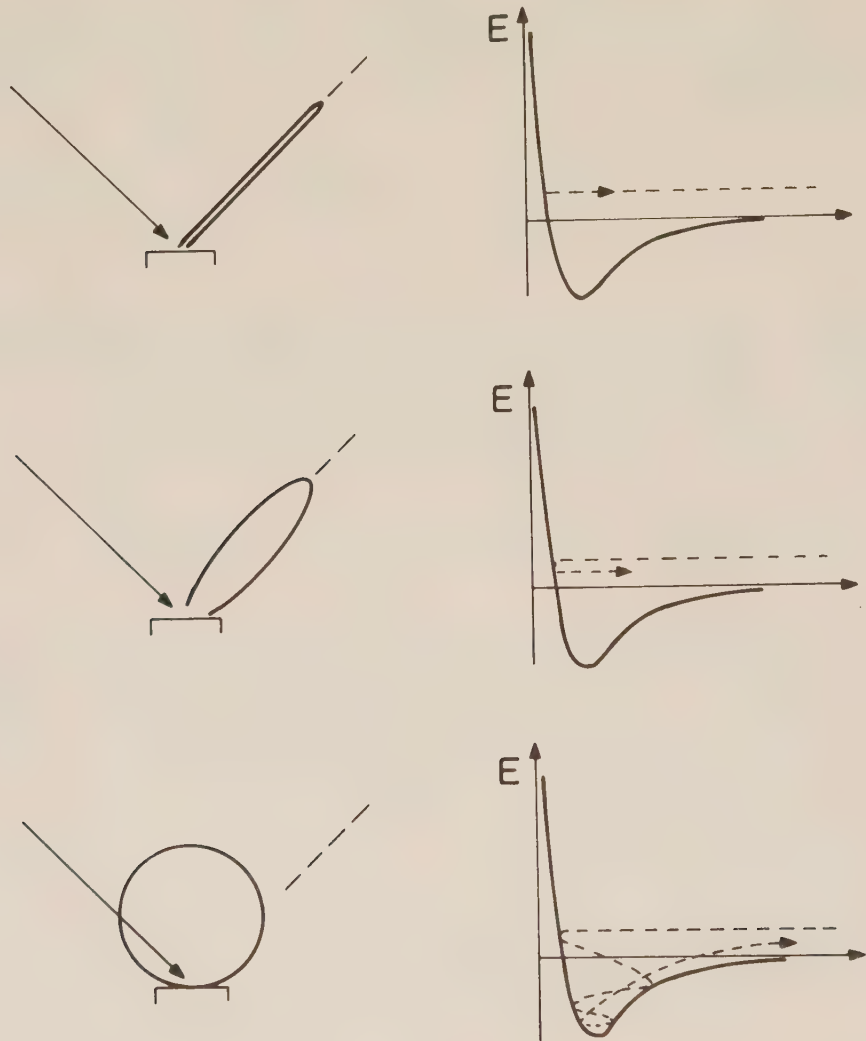


Abb. 3: Kennzeichnung elementarer Wechselwirkungsvorgänge an Oberflächen durch charakteristische Winkelverteilungen gestreuter Teilchen, daneben die jeweilige Darstellung des dynamischen Vorgangs im Potentialdiagramm.

Oben: Elastische Streuung - Mitte: Schwach inelastische Wechselwirkung - Unten: Trapping-Desorptions-Prozeß

- Werden die Teilchen in spekularer Richtung reflektiert, wobei sie eine nur geringfügige Winkelverbreiterung erfahren, so liegt elastische Streuung vor. An der Oberfläche wird dabei nur die Normalkomponente des molekularen Impulsvektors umgekehrt, Energieaustausch findet nicht statt.
- Von schwach inelastischer Streuung spricht man, wenn bei der Verteilung der gestreuten Teilchen noch eine Vorzugsrichtung besteht, die vom Einfallswinkel abhängig ist, wenn aber die Verteilung durch inelastische Prozesse mehr oder weniger verbreitert ist. Diese Art der Wechselwirkung läßt sich durch einen einzelnen Stoß des Moleküls am repulsiven Ast des Gas-Oberflächen-Potentials beschreiben, wobei Energieaustausch stattfindet.
- Der Grad der Inelastizität hängt von der Verweilzeit des Moleküls im Wechselwirkungspotential ab und somit von der Zahl der Stöße, die es mit den Potentialwänden ausführt. Beim Trapping-Prozeß kommt es infolge einer verhältnismäßig langen Verweilzeit an der Oberfläche zum vollständigen Energieaustausch zwischen Molekül und Festkörper. Das Teilchen verliert dadurch die Information über seinen ursprünglichen Impuls; der Einfallswinkel hat keinen Einfluß mehr auf die Winkelverteilung, die im allgemeinen durch eine Kosinusfunktion beschrieben werden kann.

Rein elastische Effekte beim Auftreffen eines Moleküls auf eine Festkörperoberfläche konnten bislang nur bei der Streuung von Wasserstoffmolekülen an Ionenkristallen beobachtet werden /14, 15/. Ansonsten wurde bei Streuexperimenten mit Molekülen nur Evidenz für schwach inelastisches Verhalten und Trapping bei der Oberflächenwechselwirkung erhalten. Die zugrundeliegenden Energieaustauschprozesse können folgender Natur sein:

- Das Molekül kann beim Stoß an die Oberfläche elementare Anregungszustände des Festkörpers hervorrufen. Während seines Aufenthalts im Wechselwirkungspotential koppelt es an das Phononenbad des Festkörpers an. Auch eine elektronische Anregung des Festkörpers ist prinzipiell denkbar; die Möglichkeit der Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren bei Festkörpern mit besetztem Leitungsband steht zur Diskussion /24/.
- Es kann im Molekül zu einer Energieumverteilung in die einzelnen Freiheitsgrade kommen. Vom klassischen Standpunkt wahrscheinlich ist beim Oberflächenstoß die Umwandlung von Translationsenergie in Rotation des Moleküls.

II. 3. Überblick über theoretische Beschreibungen

Die bislang vorhandenen Theorien der Streuung zweiatomiger Moleküle an Festkörperoberflächen lassen sich in folgende drei wichtige Klassen einteilen:

1) Klassische Theorien auf der Basis des "hard cube" Modells

Von LOGAN und STICKNEY ursprünglich zur Beschreibung der Atom-Oberflächen-Wechselwirkung entwickelt /25/, ließ sich der "hard cube"-Formalismus auch auf zweiatomige Partikel erweitern. Das Prinzip des Modells gründet sich auf folgende vier Annahmen:

- a) Die Wechselwirkung des Gaspartikels mit der Oberfläche beruht auf einem einzigen impulsiven Stoß.
- b) Das Wechselwirkungspotential ist uniform auf der Oberfläche; da keine Kräfte parallel zur Oberfläche wirken, bleibt die Tangentialkomponente des Teilchenimpulses nach dem Stoß erhalten.
- c) Die Oberflächenatome sind unabhängig voneinander und werden durch starre Würfel (cubes) repräsentiert.
- d) Die Oberflächenatome oszillieren senkrecht zur Oberfläche mit einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung, die durch die Oberflächentemperatur charakterisiert ist.

Von DOLL /26/ wurde das Modell, das auf klassischer Mechanik basiert, auf die Streuung eines starren Rotators erweitert, während NICHOLS und WEARE /27, 28/ für homo- und heteronukleare Moleküle den Formalismus einer harten rotierenden Ellipse wählten. Der Erfolg des "hard cube"-Modells beruht auf seiner mathematischen Einfachheit und der qualitativ befriedigenden Beschreibung der Winkelverteilungen schwach inelastisch gestreuter Teilchen. In einer Weiterentwicklung des Modells konnten NICHOLS und WEARE /29/ auch die intramolekulare Energieumverteilung beim Oberflächenstoß formulieren. Das einfallende Molekül, repräsentiert durch eine harte Ellipse, erfährt beim Stoß auf die Oberfläche ein Drehmoment, das abhängig ist vom Neigungswinkel der Ellipse zur Oberfläche. Dabei wird ein Teil der Translationsenergie des Moleküls in Rotation umgewandelt. Bemerkenswert an der Theorie ist, daß sie, natürlich abhängig von der Wahl der einzelnen Parameter, qualitativ eine bevorzugte Übergangswahrscheinlichkeit für bestimmte Rotationszustände vorhersagt ("Regenbogeneffekt").

2) Quantenmechanische Theorien

Bislang konzentrierte man sich auf eine - mathematisch übrigens sehr aufwendige - wellenmechanische Rechnung der Oberflächenstreuung eines starren Rotators. Die Rechnungen beschränkten sich auf die Beschreibung der rotationsinelastischen Beugungseffekte bei der Streuung von Wasserstoffmolekülen an einer LiF(001)-Oberfläche /30 - 32/. Die Rechnungen besitzen keinen direkten Bezug zur vorliegenden Arbeit, deshalb wird auf eine weitergehende Diskussion verzichtet.

3) Trajektorienmethoden

Die Bewegung eines starren Rotators bei der Wechselwirkung mit einem periodisch strukturierten Oberflächenpotential läßt sich durch die Lösung der Newton'schen Bewegungsgleichungen für Schwerpunkts- und Kernverbindungsvektor des Rotators ermitteln. Durch Veränderung der Anfangsbedingungen erhält man ein Ensemble von Trajektorien, aus denen das statistische Verhalten des Moleküls nach der Oberflächenwechselwirkung ersichtlich ist. Zunächst fand die Methode Anwendung bei der Beschreibung der Streuung von Wasserstoffmolekülen an einer LiF(001)-Oberfläche /33/. Einen engeren Bezug zur vorliegenden Arbeit hat die Trajektorienrechnung für die rotationsinelastische Wechselwirkung schwererer Moleküle wie N₂, HF oder CO beim Oberflächenkontakt /34/. Anfangs rotationslose Moleküle wechselwirken mit einem periodischen Lennard-Jones-Oberflächenpotential. Die Trajektorien der Teilchen ermöglichen bezüglich der intramolekularen Umwandlung von Translations- in Rotationsenergie die Vorhersage von Anregungswahrscheinlichkeiten bestimmter Rotationszustände. Es werden "Regebogeneffekte" festgestellt, die aber durch die Statistik ausgewaschen werden können. Für Trapping-Effekte wird eine mittlere Rotationsenergie der gestreuten Teilchen ermittelt, deren Wert kleiner ist als der für Moleküle, die in der Rotation völlig an die Oberflächentemperatur angepaßt sind.

Eine Verfeinerung der Trajektorienmethode wird durch die Einbeziehung der Oberflächenvibration erreicht. Man läßt dabei eine begrenzte Zahl von Oberflächenatomen mit dem statistisch fluktuierenden Wärmebad des Festkörpers wechselwirken. Die Kopplung geschieht mittels des Formalismus verallgemeinerter Langevin-Gleichungen /35, 36/. Moleküle, die mit der Oberfläche in Wechselwirkung treten, finden eine dreidimensionale Potentialhyperfläche vor. Auf dieser Basis wurden Trajektorien eines

Stickstoffmoleküls beim Stoß an eine Ag(111)-Oberfläche berechnet /37/. Neben dem Effekt der Umverteilung der molekularen Translationsenergie in Rotation läßt sich dabei auch Trapping-Verhalten mit mehrfachen Oberflächenkollisionen aufzeigen. Interessant an den erhaltenen Trajektorien ist, daß der Drehimpulsvektor des Moleküls nach dem Oberflächenkontakt nahezu senkrecht zur Oberflächennormalen orientiert ist; dies entspricht einer Rotationspolarisation bei der rotationsinelastischen Wechselwirkung.

III. Untersuchung inelastischer Effekte bei der Streuung von Molekülen an Festkörperoberflächen

Wie der Überblick über das vorhandene theoretische Material zeigt, ist man von einer umfassenden Beschreibung der Dynamik der molekularen Wechselwirkung mit Festkörperoberflächen noch weit entfernt. Die noch fehlenden Informationen können nur Experimente liefern, bei denen nicht nur die Streuwinkelverteilungen bestimmt werden, sondern auch die Moleküle vor und nach der Oberflächenwechselwirkung in ihren einzelnen Energiezuständen charakterisiert werden. Daraus erst ergeben sich die Übergangswahrscheinlichkeiten von Eingangszustand zu Ausgangszustand beim Kontakt mit der Oberfläche. Eine vollständige Energiebilanz erfordert darüberhinaus die Kenntnis der Phononenverteilung des Festkörpers vor und nach dem inelastischen Ereignis.

III. 1. Anregungen des Festkörpers

Elementare Anregungen der Oberfläche ließen sich bei der Streuung leichter Moleküle wie H_2 und D_2 an einem LiF-Einkristall nachweisen. Die Analyse der Geschwindigkeitsverteilung von Teilchen, die in eine bestimmte Vorzugsrichtung gebeugt werden, zeigte auf, daß bei der Beugung nicht nur ein intramolekularer Übertrag von Translationsenergie in die Rotation stattfindet, sondern auch ein Prozeß der Phononenerzeugung oder -vernichtung /16/.

Entsprechende Untersuchungen an gestreuten zweiatomigen Molekülen mit höherer Massenzahl jedoch sollten ergebnislos verlaufen. In diesem Fall ist der energetische Abstand der einzelnen molekularen Rotationsniveaus voneinander so klein, daß wesentlich mehr Beugungszustände auftreten können als bei der Streuung von H_2 -Molekülen. Die Beugungsmaxima, bei denen man Anregung von Phononen unterschiedlicher Energie feststellen könnte, überlagern sich. In der Tat geben die durch derartige inelastische Effekte verbreiterten Winkelverteilungen von gestreuten Molekülen höherer Masse keinen Hinweis auf die Anregung eines Phonons diskreter Energie. Die höhere Masse der Teilchen läßt auch eine gleichzeitige Anregung mehrerer Phononen plausibel erscheinen. Insgesamt ist bei der Streuung von Molekülen größerer Masse, wie zum Beispiel N_2 oder CO , die Bestimmung elementarer Anregungen an der Oberfläche und im Festkörper verschleiert; man muß den Festkörper als Wärmebad mit einer bestimmten Temperatur betrachten. Ziel der möglichen Untersuchungen

inelastischer Wechselwirkungseffekte bliebe also, die Abhängigkeit der Translationsenergie und der inneren Energie der gestreuten Moleküle zum einen von der Temperatur der Oberfläche, zum anderen von den Energiezuständen der Teilchen vor dem Oberflächenkontakt zu bestimmen.

III. 2. Untersuchungen des Translationsfreiheitsgrades

Bislang gab es nur wenige Experimente, die sich mit Teilaspekten des Energieaustausches zwischen zweiatomigen Molekülen und einer Festkörperoberfläche beschäftigten. Der Grund dafür dürfte unter anderem sein, daß derartige Untersuchungen unter Ultrahochvakuumbedingungen einen hohen experimentellen Aufwand erfordern. So ließ sich erst in den letzten Jahren eine Bestimmung der Translationsenergieverteilung von Molekülen vor und nach einem Oberflächenkontakt verwirklichen. Die Methode beruht auf der Flugzeitmessung der Moleküle mit Hilfe eines um die Oberfläche schwenkbaren Massenspektrometers. Aus den Flugzeitspektren lassen sich die Geschwindigkeitsverteilungen der Teilchen ermitteln. Einen Überblick über die Methode findet man in /38/. Bei der Analyse muß man beachten, daß es für Teilchen, die sich mit einer bestimmten Geschwindigkeitsverteilung längs einer Bahn bewegen, folgende beiden Definitionen einer "Temperatur" gibt:

- Aus der mittleren Geschwindigkeit $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ der Partikel ergibt sich nach der Beziehung $(m/2) \cdot \langle v^2 \rangle = \langle E_{\text{kin}} \rangle$ ihre mittlere kinetische Energie und definitionsgemäß ihre "Translationstemperatur" $T_t := \langle E_{\text{kin}} \rangle / (2k_B)$.
- Die Halbwertsbreite α der Geschwindigkeitsverteilung läßt sich über die Beziehung $\alpha^2 = 2k_B T / m$ der Breite einer Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung der zugehörigen Temperatur T anpassen.

Im Falle eines thermischen Gleichgewichts stimmen die Werte beider Temperaturdefinitionen überein.

Bei der Wechselwirkung von Gasteilchen mit Festkörperoberflächen läßt sich durch die Analyse der Geschwindigkeitsverteilung gestreuter Teilchen die Anpassung des Translationsfreiheitsgrades an das Wärmebad des Festkörpers bestimmen, indem man die erhaltenen "Gastemperaturen" mit der Oberflächentemperatur vergleicht. Bereits die ersten diesbezüglichen Experimente /39, 12/ lieferten Hinweise auf eine unvollkommene Anpassung. Eine umfassende Untersuchung des Streuverhaltens von Stickstoffmolekülen an einer polykristallinen Wolframoberfläche /13/ ermöglichte erstmals eine weitergehende Interpretation der experimentellen Fakten in Gestalt

einer empirischen Beziehung. Der untersuchte Streuprozess war überwiegend schwach inelastischer Natur; für den direkten inelastischen Streukanal ließ sich eine lineare Abhängigkeit der mittleren kinetischen Energie der reflektierten Teilchen sowohl von der mittleren kinetischen Energie der Teilchen vor dem Stoß als auch von der Temperatur der Oberfläche nachweisen.

Eine Beziehung der Form $\langle E_{\text{kin}} \rangle_{\text{aus}} = A \cdot \langle E_{\text{kin}} \rangle_{\text{ein}} + B \cdot (2k_B T_s)$, wobei $(2k_B T_s)$ die kinetische Energie eines voll an die Oberflächentemperatur T_s angepaßten Teilchens ist, erwies sich bislang empirisch als universelle Beschreibung des inelastischen Streuverhaltens einer Reihe ein- und zweiatomiger Teilchen (Ar, Xe, O₂, N₂) an Platin- und Wolframoberflächen. Nach dieser Modellvorstellung geht der Austausch kinetischer Energie beim direkten inelastischen Streuprozess in beiden Richtungen vor sich, wobei die Konstanten A und B für das jeweilige Streusystem spezifisch sind: B gibt die Energiemenge an, die das gestreute Teilchen aus den Gitterschwingungen des Festkörpers gewinnt, während es beim Stoß das $(1 - A)$ -fache seiner ursprünglichen Translationsenergie verliert. Im Fall von Atomen wird die Verlustenergie direkt dem Festkörper zugeführt; im Fall von Molekülen kann ein Teil davon wiederum in innere Energie der gestreuten Teilchen umgewandelt werden - ein Mechanismus, der im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden sollte.

Während sich für das Modell des Austausches kinetischer Energie mit der Oberfläche ein befriedigender Formalismus entwickeln ließ, so erwiesen sich die Geschwindigkeitsverteilungen der an Wolfram gestreuten Stickstoffmoleküle als abhängig von deren Reflexionswinkel. In spekulärer Richtung waren die Geschwindigkeitsverteilungen durchwegs "kälter" als die der Oberflächentemperatur entsprechenden Boltzmann-Verteilungen; in Richtung der Oberflächennormalen war die Breite der Verteilungen der Oberflächentemperatur besser angepaßt. Eine solche Beobachtung läßt auf die Koexistenz von direkter, schwach inelastischer Streuung und Trapping-Effekten schließen. Teilchen, die mehr als einen inelastischen Stoß mit der Oberfläche ausgeführt haben, tragen zum diffusen Anteil der Streuung bei und lassen sich aus diesem Grunde bevorzugt in Richtung der Oberflächennormalen nachweisen. In ihrem Translationsfreiheitsgrad sind sie dem Wärmereservoir des Festkörpers besser angepaßt als Teilchen, bei denen nur eine einzige Stoßwechselwirkung stattgefunden hat.

Eine entsprechende Beobachtung konnte von GUTHRIE et al. /40/ gemacht

werden, die das Streuverhalten von NO-Molekülen an einer Pt(111)-Oberfläche bezüglich ihrer Geschwindigkeitsverteilung untersuchten. Bei diesem System kann die Streuung überwiegend durch Trapping-Verhalten beschrieben werden; nur ein kleiner Teil der Moleküle wird bevorzugt in spekularer Richtung gestreut. Die Geschwindigkeitsverteilungen der in Richtung der Oberflächennormalen gestreuten Moleküle lassen sich annähernd durch die Temperatur des Festkörpers beschreiben. Die in spekularer Richtung gestreuten Teilchen weisen jedoch "kältere" Geschwindigkeitsverteilungen mit niedrigerer Halbwertsbreite auf; dies deutet auf schwach inelastisches Verhalten hin, bei dem die Moleküle noch eine "Erinnerung" an ihre schmälere Geschwindigkeitsverteilung vor dem Auftreffen auf den Festkörper besitzen.

III. 3. Untersuchung innerer Energiezustände

Ein Verständnis der inelastischen Oberflächenwechselwirkung von Molekülen erfordert zusätzlich zur Kenntnis des Translationsenergieaustausches auch Information über die Beteiligung der inneren Freiheitsgrade. Bei Gasmolekülen wie zum Beispiel H_2 , N_2 , O_2 , CO oder NO ist vorrangig der Freiheitsgrad der Rotation von Interesse, da angeregte Schwingungszustände bei Raumtemperaturverhältnissen nur mit verschwindender Wahrscheinlichkeit besetzt sind.

Es sind bisher zwei Verfahren angewandt worden, um die Rotationsstruktur von Molekülen nach der Wechselwirkung mit einer Oberfläche zu untersuchen. Einmal konnte man aus der hochaufgelösten Winkelverteilung gestreuter zweiatomiger Moleküle kleiner Masse Rückschlüsse auf deren Rotationsverteilung ziehen. Außerdem wurden mit Hilfe der elektroneninduzierten Fluoreszenzmethode Aussagen über die innere Energieverteilung gestreuter Stickstoffmoleküle gemacht.

Streut man beispielsweise Wasserstoffmoleküle an Festkörperoberflächen, so lassen sich, natürlich stark abhängig von der Natur der Oberfläche, nach dem erstgenannten Verfahren Moleküle identifizieren, die am reziproken Gitter der Oberfläche gebeugt werden /14, 15/. Neben rein elastischen Effekten beobachtet man in der Winkelverteilung auch Beugungsmaxima von Teilchen, bei denen Evidenz für eine intramolekulare Umwandlung von Translationsenergie in Rotationsenergie vorliegt. Bei H_2 -, HD- und D_2 -Molekülen sind die energetischen Abstände zwischen den einzelnen Rotationsniveaus so hoch, daß man nur wenige Rotationsübergänge erhält,

die von der vorhandenen kinetischen Eingangsenergie der Teilchen her möglich sind. Diesen Übergängen lassen sich entsprechende Beugungsmaxima der Winkelverteilung der gestreuten Teilchen zuordnen; die zugrundeliegenden Beugungsbedingungen lauten unter Vernachlässigung von Phononeneffekten: $\vec{k}_i^2 = \vec{k}_f^2 + (2m/\hbar^2) \cdot \{E(J_i) - E(J_f)\}$ und $\vec{K}_i = \vec{K}_f + 2\pi\vec{G}$. $\vec{k}_i$ und $\vec{k}_f$ sind die Wellenvektoren der Moleküle in Anfangs- und Endzustand, $\vec{K}_i$ und $\vec{K}_f$ deren Projektionen auf die Oberfläche, $\{E(J_i) - E(J_f)\}$ ist die Änderung der Rotationsenergie und $\vec{G}$ der Vektor des reziproken Oberflächengitters. Daß der rotationsinelastische Effekt mit der Anregung von Phononen an der Oberfläche einhergeht, wurde erstmals von ALLISON et al. /16/ gezeigt.

Befaßt man sich jedoch mit schwereren Molekülen, so ist zum einen die Wellennatur solcher Teilchen wegen ihrer höheren Masse kaum mehr nachweisbar. Zum anderen ist, dies wurde bereits früher bemerkt, der energetische Abstand ihrer Rotationsniveaus viel kleiner. Eine Analyse von Beugungseffekten und ein möglicher Schluß auf die Rotationsverteilung der gestreuten Teilchen ist in diesem Fall aus der Beobachtung der Winkelverteilung nicht möglich.

Dies führt zu dem zuvor an zweiter Stelle erwähnten Verfahren, mit dem die Rotationsverteilung von schwereren zweiatomigen Molekülen nach deren Oberflächenkontakt direkt untersucht werden konnte. Von MARSDEN /17/ wurde die Methode der elektronenstrahlinduzierten Fluoreszenz erstmals zur Untersuchung der Gas-Oberflächenwechselwirkung vorgeschlagen und von RAMESH und MARSDEN zur Erforschung des Akkommodationsverhaltens von Stickstoffmolekülen an verschiedenen Oberflächen verwendet /18/. Allerdings waren nicht die definierten Bedingungen eines Molekularstrahlexperiments gegeben. Moleküle, die mit den Apparaturwänden im thermischen Gleichgewicht standen, kamen mit einer geheizten Oberfläche in Kontakt. Die Teilchen, die anschließend durch eine Öffnung vor der Oberfläche in eine zweite, etwa eine Größenordnung besser evakuierte Kammer gelangten, wurden dort mit Hilfe eines hochenergetischen (> 1 keV) Elektronenstrahls ionisiert und zur Lichtemission angeregt. Ein Teil des Fluoreszenzlichts des $B^2\Sigma - X^2\Pi$ (0,0) Bandes von N_2^+ wurde mit einem Monochromator spektral zerlegt und in Abhängigkeit von der Wellenlänge nachgewiesen. In Kenntnis der entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten für Anregungs- und Fluoreszenzkanal ist daraus, einer Analyse von MUNTZ /41/ zufolge, die direkte Bestimmung der Rotationsverteilung der vom Elektro-

nenstrahl getroffenen Teilchen möglich. Bei dieser Rechnung muß man von der Annahme ausgehen, daß die Verteilung der Rotationszustände der Boltzmann-Statistik gehorcht und durch eine Temperatur zu beschreiben ist. RAMESH und MARSDEN fanden, daß die Rotationstemperaturen der Stickstoffmoleküle nach der Streuung an unterschiedlichen Oberflächen im untersuchten Bereich von 400 K bis 850 K jeweils höher waren als in der Gasphase vor dem Oberflächenkontakt, aber immer niedriger als die Temperatur des Festkörpers. Der Grad der Anpassung der Rotationstemperatur an das Wärmebad des Festkörpers war gleichermaßen niedrig bei einer Nickel-, Gold- und Silberoberfläche, im Verhältnis dazu jedoch höher bei Edelstahl.

Die Empfindlichkeit des Verfahrens ist begrenzt. Das elektroneninduzierte Fluoreszenzlicht muß zur Auflösung von Rotationsstrukturen derart dispergiert werden, daß Intensitätsprobleme beim Nachweis eine relativ hohe Teilchendichte erfordern. Im vorliegenden Fall - RAMESH und MARSDEN führten ihre Untersuchungen im Druckbereich von 10^{-4} mbar durch - kann man kaum noch von definierten Bedingungen für die untersuchten Oberflächen sprechen. Zur Auswertung der Spektren müssen die Übergangswahrscheinlichkeiten für die untersuchten Anregungs- und Fluoreszenzkanäle berücksichtigt werden; dies führt zu einer aufwendigen Rechnung. Insgesamt blieb das Verfahren ausschließlich auf die Diagnose der inneren Energiezustände von Stickstoffmolekülen beschränkt. Zuletzt fand es Anwendung bei der Untersuchung der Vibrationsstruktur von Stickstoffmolekülen, die nach einem Rekombinationsprozeß von einer Eisenoberfläche desorbieren /19/.

Die niedrigen Teilchendichten bei Oberflächenstreuexperimenten unter Ultrahochvakuumbedingungen erfordern jedoch Methoden mit einer hohen Nachweisempfindlichkeit. Derart sensitive Techniken für die Diagnostik innerer Energiezustände sind dank der raschen Weiterentwicklung frequenzveränderlicher Laser mittlerweile allgemein zugänglich geworden /20/. So hat die Methode der laserinduzierten Fluoreszenz in einer ganzen Reihe von Anwendungen ihre Zuverlässigkeit in der Bestimmung von inneren Energieverteilungen bewiesen /21/. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun, diese spektroskopische Methode zur Untersuchung von molekularen Streuprozessen an Festkörperoberflächen einzusetzen.

IV. Ziel der Arbeit

IV. 1. Laserinduzierte Fluoreszenz am NO-Molekül

Im vorliegenden Experiment sollte die innere Energieverteilung eines zweiatomigen Moleküls vor und nach der Streuung an einer Festkörperoberfläche mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz untersucht werden.

Bei dieser Art der Laserdiagnostik wird die Wellenlänge einer Laserlichtquelle verändert. Kommt es zur Koinzidenz mit der Wellenlänge einer molekularen Absorptionslinie, dann wird bei einem Teil der vom Laserstrahl erfaßten Moleküle ein Übergang zu einem elektronisch angeregten Zustand induziert. Die anschließende Relaxation der Teilchen in den Grundzustand geht unter isotroper Abstrahlung von Fluoreszenzphotonen vor sich. Das Fluoreszenzlicht wird in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge registriert und man erhält ein Linienspektrum.

Da nur die Moleküle im unteren Zustand des jeweils erlaubten Übergangs angeregt werden, ist die Laseranregung selektiv für diesen Quantenzustand. Jeder Fluoreszenzlinie läßt sich das Vibrations-Rotations-Niveau zuordnen, von dem aus die Anregung stattgefunden hat. Die zustandsspezifische Anregung durch die schmale Laserbandbreite macht eine spektrale Zerlegung des Fluoreszenzlichts, wie sie beispielsweise bei der elektroneninduzierten Fluoreszenzmethode erforderlich ist, überflüssig und ermöglicht so eine um Größenordnungen höhere Nachweisempfindlichkeit.

Die Intensität der Fluoreszenzlinien ist somit ein Maß für die relative Besetzungsdichte der vom Laser abgetasteten inneren Energieniveaus im elektronischen Grundzustand der Moleküle; die zugrundeliegende Beziehung lautet für den Fall der Einphotonenanregung

$$I(v'', J'' \rightarrow v', J') = C \cdot P \cdot f(v) \cdot N(v'', J'') \cdot q_{v', v''} \cdot S_{J', J''} / (2J'' + 1)$$

Hierbei bedeuten

$I(v'', J'' \rightarrow v', J')$ die beobachtete Fluoreszenzintensität bei der Anregung vom Vibrations-Rotations-Niveau (v'', J'') des Grundzustandes in das (v', J') -Niveau des elektronisch angeregten Zustandes

C eine Apparatekonstante, die den nachweisbaren Bruchteil der isotrop abgestrahlten Fluoreszenzphotonen angibt

P die Intensität der Laserstrahlung

$f(\nu)$	ein Faktor, der proportional ist zur Frequenz ν der Laserstrahlung
$N(\nu'', J'')$	die relative Besetzungsdichte im (ν'', J'') -Niveau des Grundzustandes
$q_{\nu', \nu''}$	die Übergangswahrscheinlichkeit für die Vibration (Franck-Condon-Faktor)
$S_{J', J''} / (2J'' + 1)$	die normierte Übergangswahrscheinlichkeit für die Rotation (Hönl-London-Faktor)

Als bestgeeignetes Molekül für die geplanten Untersuchungen kristallisierte sich Stickstoffmonoxid heraus. Da es im gasförmigen Aggregatzustand in stabiler Form vorliegt, läßt es sich ohne großen Aufwand in einer Molekularstrahlapparatur einsetzen.

Im Vergleich zu Molekülen ähnlicher Masse, wie N_2 , CO oder O_2 , besitzt NO wegen seines freien Außenelektrons ein auf der Energieskala verhältnismäßig tiefliegendes elektronisch angeregtes Niveau. Der $A^2\Sigma$ -Zustand ist die unterste Stufe in der Rydberg-Leiter und etwa 44000 cm^{-1} vom $X^2\Pi$ -Grundzustand des Moleküls getrennt (siehe Abb. 4); eine Anregung

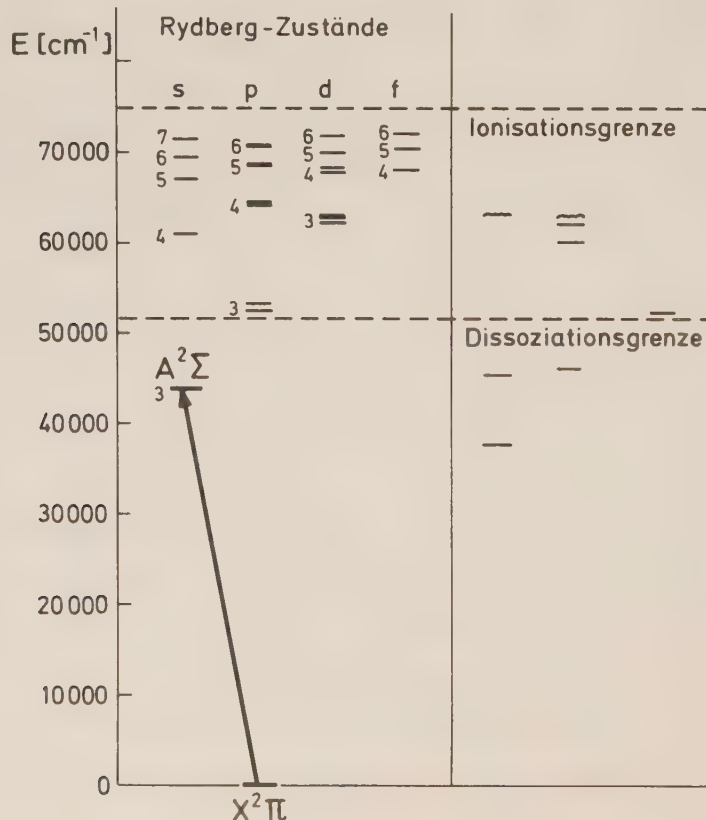


Abb. 4: Diagramm der elektronischen Energieniveaus des NO -Moleküls

mit kommerziell verfügbaren Lasersystemen schmaler Bandbreite ist daher möglich.

Die Vibrations- und Rotationsstruktur von $X^2\Pi$ - und $A^2\Sigma$ -Zustand ist wohl-bekannt /42/. Der Grundzustand ist aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung des freien Valenzelektrons in zwei Feinstrukturniveaus aufgespalten, im $A^2\Sigma$ -Zustand tritt eine Spin-Rotationsaufspaltung auf. Eine Laserdiagno-stik des von der spektroskopischen Seite hochinteressanten NO-Moleküls erfolgte erstmals bei BRAY et al. /43/ mit Hilfe der Zwei-Photonen-An-regung; bei ZACHARIAS et al. /44/ wurde die Ein-Photonen-Methode ange-wandt. Ein simultaner Einsatz beider Verfahren /45/ zeigte die höhere Nachweisempfindlichkeit und leichtere Handhabung der Ein-Photonen-Spek-troskopie auf.

Für das geplante Experiment erwies es sich daher als zweckmäßig, die Untersuchung des NO-Moleküls mit Hilfe der Ein-Photonen-Laseranregung durchzuführen; dabei sollte die Rotationsstruktur im schwingungslosen Grundzustandsdublett abgetastet werden. Die für den $X^2\Pi(v'' = 0, J'') \rightarrow A^2\Sigma(v' = 0, J')$ Übergang erforderliche Energie ist in einem Photon der Wellenlänge von etwa 226 nm enthalten. Dieser Wellenlängenbereich ist mit einem gepulsten Lasersystem durch Frequenzverdopplung erreichbar. Der spontane Zerfall der angeregten Zustände erfolgt mit einer Lebensdauer von etwa 200 ns /46/ entsprechend den verschiedenen Franck-Condon-Faktoren /47, 48/ in die Schwingungsniveaus des Grundzu-standes; das abgestrahlte Fluoreszenzlicht ist also überwiegend von größerer Wellenlänge als die Laserstrahlung.

Weiterhin mußte im geplanten Experiment eine Nichtgleichgewichtsvertei-lung der abgetasteten Energiezustände einkalkuliert werden; ein linea-res Verhalten der spektroskopischen Methode war daher unbedingt erfor-derlich. Eine mögliche Dissoziation der NO-Moleküle durch die Laser-strahlung ist bei dem gewählten Übergang und bei Einphotonenanregung äußerst unwahrscheinlich, da die angeregten Zustände relativ weit un-terhalb der Dissoziationsgrenze von etwa 52000 cm^{-1} liegen. So sind es hauptsächlich zwei Effekte, die bei der laserinduzierten Fluoreszenz zu einem Abweichen von der Linearität führen können: einmal die mögliche Sättigung der molekularen Übergänge durch optisches Pumpen und einmal die mögliche Ionisation der Moleküle durch Absorption eines zweiten Pho-tons; beide Effekte können zu einer Verminderung des nachweisbaren Fluoreszenzsignals führen und damit zu Nichtlinearitäten bei unterschied-lichen Anregungsintensitäten. Die Kontrolle der beiden Effekte wird spä-

ter in Kap. VI. 3. 2. diskutiert.

IV. 2. Untersuchte Elementarvorgänge bei der Streuung an Oberflächen

Für die Untersuchungen war eine Ultrahochvakuumapparatur vorgesehen, in der mit der Molekularstrahlmethode üblicherweise die Winkelverteilungen gestreuter Teilchen und kinetische Parameter für Adsorption, Desorption und Oberflächenreaktionen ermittelt werden konnten. Diese Messungen waren auch nach dem Einbau der Vorrichtung für die Laserdiagnostik möglich und lieferten ergänzende Information über die mit dem Laser untersuchten Prozesse.

Das Augenmerk galt zunächst der inneren Energieverteilung der Moleküle im Strahl, der mit einer Düsen-Skimmer-Anordnung erzeugt wurde.

Bei der Oberflächenstreuung der NO-Moleküle an der Basalfläche eines pyrolytischen Graphitkristalls erwartete man eine rein repulsive Wechselwirkung. Im kristallinen Gefüge von Graphit sind die atomaren Kräfte zwischen den einzelnen Basalschichten etwa zwei Größenordnungen kleiner als zwischen den Kohlenstoffatomen derselben Schicht. Diese extreme Anisotropie macht die Basalfläche chemisch verhältnismäßig reaktionsträge; NO-Moleküle spüren ein Physisorptionspotential mit nur geringer Muldentiefe. In diesem Fall war das Studium eines direkten Stoßprozesses mit einem niedrigen Grad an Inelastizität möglich.

Als komplex erwiesen sich die Vorgänge bei der Streuung der NO-Moleküle an der (111)-Oberfläche einer Platin-Einkristallscheibe. Zu niedrigen Probertemperaturen hin erfolgt die Streuung in zunehmendem Maße an einer Schicht adsorbierter Moleküle, bei höheren Oberflächentemperaturen erleiden fast alle Moleküle einen Einfang im Chemisorptionspotential. An der Platin-Oberfläche war somit ein Desorptionsprozeß einmal aus "zweiter Schicht", zum anderen von der reinen Fläche zu studieren.

Die Platin-Oberfläche ließ sich durch Adsorptionsschichten von Kohlenstoff und Sauerstoff in ihren chemischen Eigenschaften verändern. Während sich bei einer mehrschichtigen Kohlenstoffbelegung ein der Streuung an Pyrographit verwandtes Verhalten der NO-Moleküle erwarten ließ, war interessant, wie sich das durch eine Sauerstoffschicht gegenüber der reinen Oberfläche geänderte Chemisorptionspotential auf die innere Energieverteilung der gestreuten Teilchen auswirken würde.

Zur weiteren Klärung der Streudynamik wurde die mittlere Geschwindigkeit der NO-Moleküle im Strahl durch Beimischung von Helium erhöht. Dies

sollte erlauben, den Einfluß der kinetischen Energie der ankommenden Teilchen auf die innere Energieverteilung der NO-Moleküle nach deren Wechselwirkung mit den unterschiedlichen Oberflächen zu untersuchen.

V. Experimenteller Aufbau

V. 1. Überblick

Die Untersuchung der Streuung von NO-Molekülen an Festkörperoberflächen wurde mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz an einer Ultrahochvakuumapparatur mit differentiell gepumptem NO-Überschallstrahl durchgeführt. Bevor die für das Experiment bedeutsamen Komponenten und apparativen Details ausführlicher beschrieben werden, sei zunächst anhand von Abb. 5 ein schematischer Überblick über den gesamten experimentellen Aufbau gegeben.

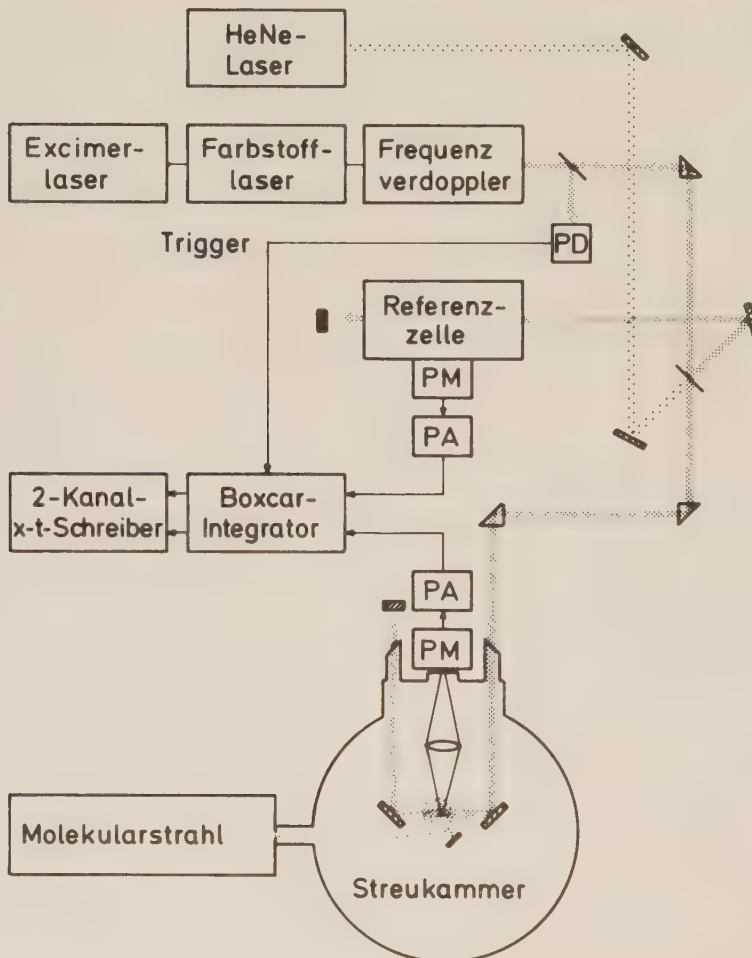


Abb. 5: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus
(PD = Photodiode, PM = Photovervielfacher, PA = Vorverstärker)

Ein durchstimmbares Farbstofflasersystem mit KPB-Frequenzverdopplerkristall erzeugte die Anregungslichtpulse im benötigten Wellenlängenbereich. Das Laserlicht wurde mit Hilfe von drei 90 Grad-Prismen in die Streukammer gelenkt. Außerdem wurde ein Teil des Anregungslichts durch eine Referenzzelle geleitet. Als Justierhilfe diente dabei ein HeNe-Laser; sein Licht ließ sich über die Reflexion an einer Platte dem Strahlengang der ultravioletten Anregungslichtpulse durch Streukammer und Referenzzelle überlagern. Das Fluoreszenzlicht der angeregten Moleküle wurde jeweils senkrecht zur Anregung durch UV-empfindliche Photovervielfacher nachgewiesen. Die Signale aus Streukammer und Referenzzelle wurden vorverstärkt, in einem Boxcar-System verarbeitet und gleichzeitig von einem Zweikanalschreiber in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge aufgezeichnet.

V. 2. Lasersystem

V. 2. 1. Excimerlaser

Zur Anregung des Farbstofflasers diente ein Excimerlaser (Lambda Physik EMG 102); er wurde mit einer Gasmischung aus Xe, HCl und Ar bei einem Fülldruck von 1250 mbar betrieben. Das Prinzip des Excimerlasers ist seit einigen Jahren bekannt /49/: in einer schnellen Gasentladung bilden sich im Laserrohr angeregte XeCl-Exciplexe. Diese Quasimoleküle zerfallen mit einer Lebensdauer von etwa 11 ns in den nicht stabilen Grundzustand. Dabei kommt es zur Aussendung von verstärkter Spontanstrahlung bei der Wellenlänge von 308 nm.

Das Entladungsrohr des verwendeten Lasers war mit CaF_2 -Scheiben abgeschlossen und mit einem ebenen Endspiegel versehen. Das Strahlprofil besaß die Dimensionen von etwa 9 mm Höhe und 25 mm Breite; die Strahldivergenz betrug ungefähr 4 mrad. Die Pulsleistung des Excimerlasers konnte mit einem kalorimetrischen Meßkopf (Laser Instrumentations) kontrolliert werden; bei einer Repetitionsrate von 5 Hz erhielt man etwa 150 mJ pro Einzelpuls.

V. 2. 2. Farbstofflaser

Für die Umwandlung der Excimerlaserpulse in schmalbandige, durchstimmbare Laserstrahlung im gewünschten Wellenlängenbereich sorgte ein Farbstofflaser (Lambda Physik FL 2000 E) mit Oszillator, Vor- und Endverstärkerstufe (siehe Abb. 6). Der Resonator bestand aus einem Stufengitter (600 Striche pro mm) in Littrow-Anordnung als wellenlängenselektiver

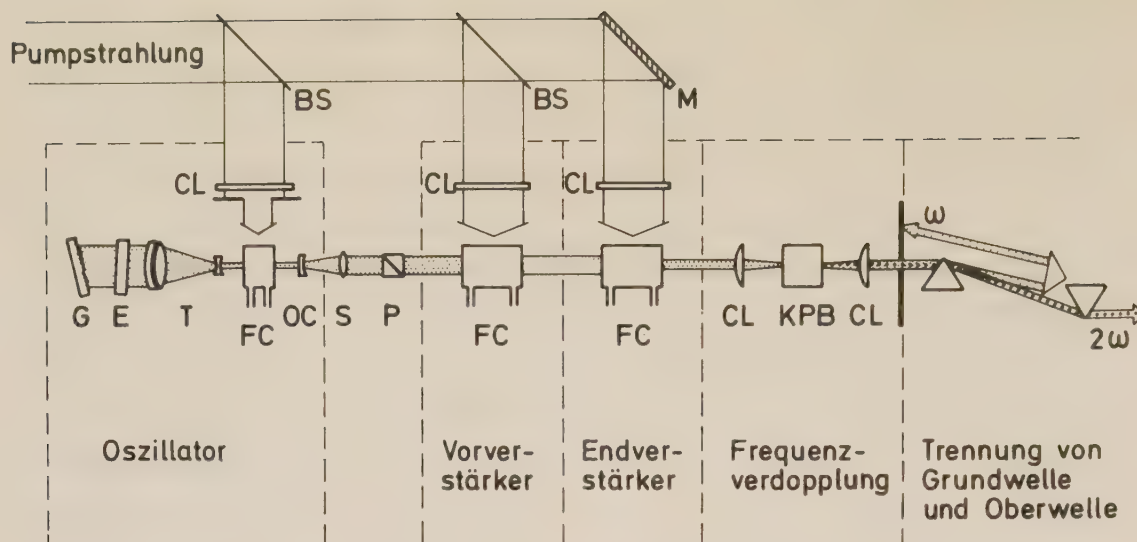


Abb. 6: Aufbau des Farbstofflasersystems und der Vorrichtung zur Erzeugung frequenzverdoppelter Strahlung

(BS = Strahlteiler	G = Gitter	S = Sammellinse
M = Spiegel	E = Etalon	P = Polarisator
CL = Zylinderlinse	T = Teleskop	KPB = Frequenzver-
FC = Farbstoffküvette	OC = Auskoppellinse	dopplerkristall)

Endreflektor und einer vergüteten plankonkaven Linse ($f = -50 \text{ mm}$) als Auskoppelspiegel. Um möglichst viele Gitterstriche auszuleuchten und die Auflösung zu verbessern, durchlief das Licht aus der Oszillatorzelle ein Teleskop mit 25facher Aufweitung /50/. Durch den Einsatz eines Fabry-Perot-Etalons (2 mm Dicke, Finesse 16, freier Spektralbereich $1,7 \text{ cm}^{-1}$) zwischen Gitter und Teleskop ließ sich die Durchlaßkurve des Resonators auf eine einzelne Mode einengen; dadurch ergab sich eine Laserbandbreite von etwa $0,08 \text{ cm}^{-1}$. Das schmalbandig gefilterte Licht aus der Oszillatorstufe wurde durch eine vergütete Sammellinse ($f = 150 \text{ mm}$) geschickt, um eine niedrige Strahldivergenz zu erhalten; außerdem begünstigte die Aufweitung des Oszillatorstrahls eine höhere Extraktion der in den Verstärkerstufen gespeicherten Pumpenergie. Zur Erzielung einer effizienten Frequenzverdopplung war polarisiertes Licht erforderlich; dafür sorgte ein Glan-Foucault-Polarisator vor den Verstärkerstufen.

Als Laserfarbstoff wurde im Experiment eine Lösung von Coumarin 2 in Äthanol verwendet. Die Farbstoffkonzentration in der Oszillatorzelle betrug $5 \times 10^{-3} \text{ Mol/l}$. Der Vorverstärker wurde mit einer dreifach, der

Endverstärker mit einer sechsfach verdünnten Konzentration betrieben. Beide Stufen arbeiteten im Sättigungsbereich, wodurch die Laserausgangsleistung stabiler wird. Die Pulsenergie selbst hing stark vom Alterungsgrad der Farbstofflösung in der Endverstärkerzelle ab. Mit frischer Farbstofflösung konnten bei schmalbandigem Laserbetrieb Pulsenergien von über 20 mJ gemessen werden (mit einem pyroelektrischen Detektor, Molelectron J 3-05); wegen der relativ schlechten Photostabilität der Coumarin-Farbstoffe waren während der Experimente Werte von 2 - 7 mJ die Regel.

Das Durchstimmen des Farbstofflaser-Systems erfolgte mechanisch durch synchrones Drehen des Gitters und Verkippen des Fabry-Perot-Etalons. Dies wurde von zwei Schrittmotoren besorgt, die von einem Mikrocomputer angesteuert wurden (Lambda Physik FL 580). Innerhalb der Abstimmungsgrenzen von $22,2 \text{ cm}^{-1}$ ($\pm 667 \text{ GHz}$ bei 452 nm) ließ sich die Wellenlänge schrittweise verändern. Das Zeitintervall zwischen zwei Schritten und die Schrittweite waren vorwählbar.

Die spektrale Qualität des Farbstofflaserlichts wurde mit Hilfe eines Monitor-Etalons (3,05 mm Dicke, Finesse 20, freier Spektralbereich $1,1 \text{ cm}^{-1}$) ständig überwacht.

V. 2. 3. Frequenzverdopplung

Die für die Experimente benötigten Anregungslichtpulse im ultravioletten Spektralbereich (226 nm) erhielt man durch Frequenzverdopplung der Farbstofflaserstrahlung. Dazu wurde das linear polarisierte Laserlicht durch eine Zylinderlinse ($f = 170 \text{ mm}$) in einen 10 mm langen KPB-Kristall ($\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) fokussiert. Im Innern des Kristalls wurde ein Teil des blauen Lichts in Strahlung der doppelten Frequenz umgewandelt. Die physikalischen Grundlagen der Frequenzverdopplung werden zum Beispiel von BLOEMBERGEN /51/ beschrieben; KPB-Kristalle sind erstmals von DEWEY et al. /52/ verwendet worden.

KPB ist ein doppelbrechender Kristall; die in der experimentellen Konfiguration vertikal polarisierte, einfallende Laserstrahlung breitete sich als ordentlicher Strahl aus. Das frequenzverdoppelte Licht als außerordentlicher Strahl war daher horizontal polarisiert. Um Phasenanpassung, das heißt, gleichen Brechungsindex für ordentlichen und außerordentlichen Strahl im Medium zu erreichen, mußte der Kristall bei Änderung der Laserwellenlänge senkrecht zum Laserstrahl verkippt werden ("Winkeltuning").

Die ultraviolette Strahlung aus dem Kristall wurde, wie Abb. 6 zeigt, mit einer Zylinderlinse ($f = 170 \text{ mm}$) parallelisiert und durch eine Kombination von zwei Dispersionsprismen und einem 90 Grad-Prisma von der Fundamentalstrahlung getrennt. Mit dieser Anordnung wurde gewährleistet, daß sich bei einer Wellenlängenänderung nicht die Strahlrichtung des UV-Lichts änderte, was für die Justierung des Strahlengangs, besonders bei laufendem Experiment, von großer Bedeutung war. Die Pulsenergie der frequenzverdoppelten Strahlung konnte mit demselben pyroelektrischen Detektor kontrolliert werden wie die der Farbstofflaserstrahlung; in Einzelmodenbetrieb des Farbstofflasers ließen sich frequenzverdoppelte Pulse mit einer Energie von bis zu $150 \text{ }\mu\text{J}$ erzeugen. Die Pulsenergie der ultravioletten Strahlung hing, wie Abb. 7 zeigt, quadratisch von der Eingangspulsenergie in den Verdopplerkristall ab.

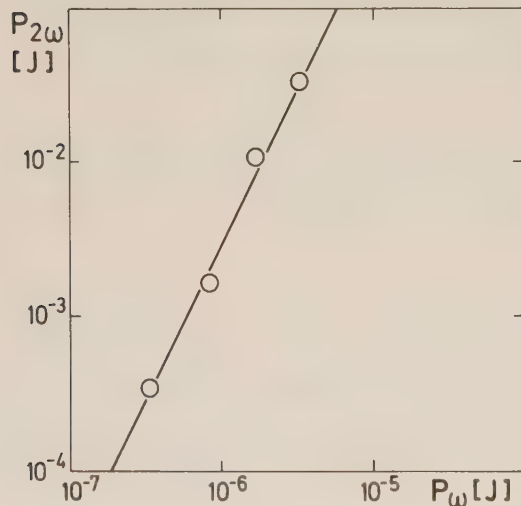


Abb. 7:

Abhängigkeit der Pulsenergie $P_{2\omega}$ der frequenzverdoppelten Strahlung von der Pulsenergie P_{ω} der Farbstofflaserstrahlung: Die Steigung der Regressionsgeraden ist 2, das heißt $P_{2\omega}$ ist proportional zu $(P_{\omega})^2$.

Das zeitliche Profil der Laserpulse ließ sich mit einem schnellen bipolanaren Photodetektor (Hamamatsu R 617-02) auflösen (siehe Abb. 8).

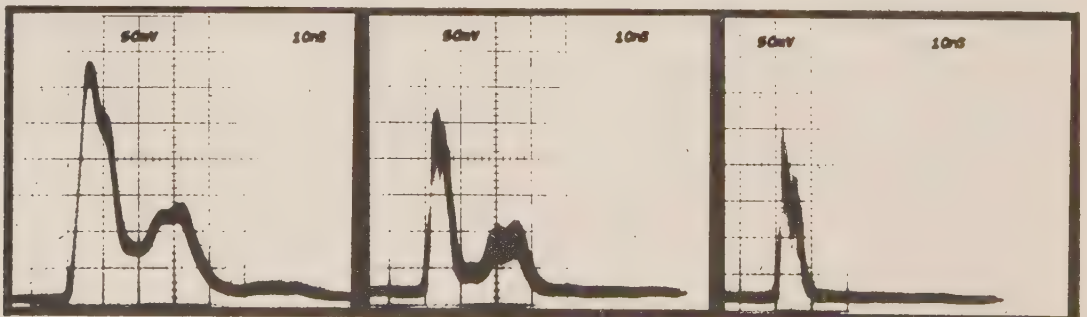


Abb. 8: Zeitliches Intensitätsprofil der Laserpulse - ein horizontaler Skalenteil entspricht 10 ns. Gezeigt sind die Ausgangspulse von Excimerlaser (links), Farbstofflaser (Mitte) und Frequenzverdopplerkristall (rechts).

Der Excimerlaser erzeugte einen intensiven Puls von etwa 10 ns Dauer, gefolgt von einem zweiten, intensitätsschwächeren Puls. Die Farbstofflaserstrahlung folgte dem zeitlichen Verlauf der Pumpstrahlung; erkennbar ist jedoch eine Verschmälerung des intensiven ersten Pulses auf etwa 6 ns. Dagegen hatte die quadratische Intensitätsabhängigkeit des Konversionsprozesses einen starken Einfluß auf die zeitliche Pulsform der frequenzverdoppelten Strahlung. Man erkennt in Abb. 8 nur noch einen einzigen Puls von etwa 6 ns Dauer. Der beim Farbstofflaser intensitätsschwächere Pulsteil trat in der frequenzverdoppelten Strahlung nur noch bei relativ hohen Eingangsleistungen auf.

Zu Justierzwecken konnten die ultravioletten Laserpulse an fluoreszierenden Materialien sichtbar gemacht werden. Der Durchmesser des Laserstrahls betrug im Anregungsvolumen in der Streukammer etwa 1 mm.

Die ultraviolette Strahlung war linear polarisiert; eine Drehung der Polarisationssebene ließ sich im Experiment folgendermaßen durchführen: Das zweite Umlenkprisma im Strahlengang wurde durch eine Kombination von zwei zueinander senkrechten 90 Grad-Prismen ersetzt; an den Grundflächen der beiden Prismen wurde die Polarisationssebene des Strahls um genau 90° gedreht. Eine stufenlose Drehung der Polarisierung ohne Neujustierung des Strahlengangs war in dieser experimentellen Konfiguration nicht möglich.

V. 3. Molekularstrahlapparatur

Die Apparatur, in der die Streuexperimente durchgeführt wurden, bestand aus einem differentiell gepumpten Molekularstrahl und einer UHV-Streukammer aus Edelstahl /53, 54/ (siehe Abb. 9 auf der nächsten Seite). Aus einem thermischen Reservoir mit einem stabil einstellbaren Druck wurden Gasteilchen durch eine Düse in drei hintereinander angeordnete Kammern expandiert, in denen durch einen konischen Abschäler und zwei Blenden Divergenz und Geometrie des Molekularstrahls festgelegt wurden. Drei differentielle Diffusionspumpstufen sorgten für die Beseitigung der ausgeblendeten Teilchen und für ein Druckgefälle des Restgases zur anschließenden Streukammer, die durch eine Kombination von Ionengetterpumpen und einer einkühlbaren Titangetterfläche separat evakuiert wurde. In der Streukammer ließ sich der Restgasdruck, der mit Hilfe einer Bayard-Alpert-Ionisationsmanometerröhre kontrolliert wurde, während der Streuexperimente niedriger halten als 2×10^{-10} mbar.

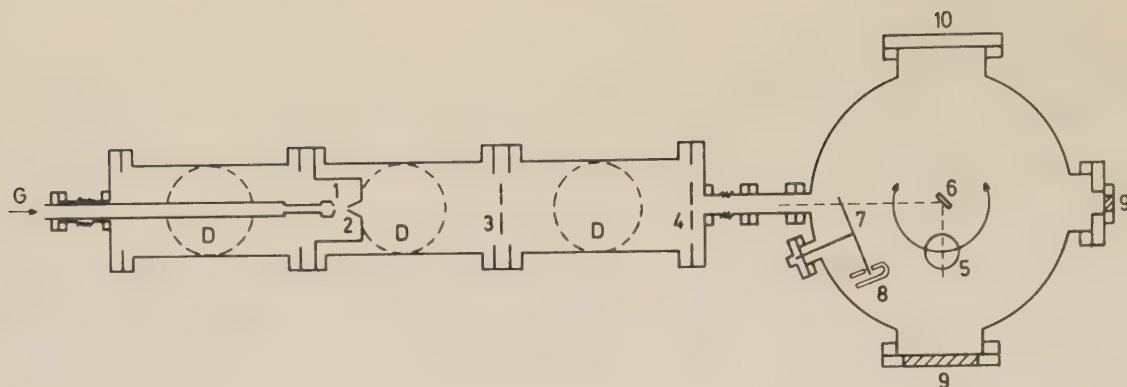


Abb. 9: Schematische Aufsicht auf die Molekularstrahlapparatur mit UHV-Streukammer

G = Gaseinlaß, D = Diffusionspumpstufe (Saugleistung 500 l/s)

1: Düse (Durchmesser 70 μm) 6: Probe

2: Skimmer (Öffnung 0,6 mm) 7: Chopperrad

3: Blende

8: Lichtleiter für Chopperreferenz

4: Kollimatorblende

9: Sichtfenster

5: schwenkbares Quadrupol-
massenspektrometer

10: Flansch zur Aufnahme der
Laserdiagnostikvorrichtung

Für das Experiment wurde ein intensiver Strahl von Stickstoffmonoxidmolekülen benötigt. Bei Verwendung einer Expansionsdüse mit einem Durchmesser von 70 μm und unter Einhaltung eines typischen Vordruckes von 800 mbar erzielte man einen Strahläquivalentdruck von 10^{-7} mbar. Dies entsprach einer Strahldichte von rund 3×10^9 Teilchen/ cm^3 und einer Intensität von etwa 2×10^{14} Teilchen $\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Bei weniger als einem Prozent der Strahlmoleküle handelte es sich um Verunreinigungen; hauptsächlich traten N_2 , N_2O und NO_2 auf. Der Anteil von $(\text{NO})_x$ -Kondensationsprodukten am Teilchengesamtfluß ließ sich für die gewählten Expansionsbedingungen – das Produkt aus Vordruck und Düsendurchmesser betrug 5,6 mbar $\cdot\text{cm}$ – mit Hilfe von Erfahrungswerten /55/ auf kleiner als 0,5 % abschätzen. Mischte man das NO-Gas im Reservoir im Verhältnis 4 zu 17 mit Helium, so erhielt man unter denselben Expansionsbedingungen in etwa die gleiche NO-Intensität im Molekularstrahl wie bei der Expansion des reinen NO-Gases.

Der Durchmesser des Molekularstrahls wurde durch die Kollimatorblende in der letzten differentiellen Pumpstufe auf etwa 3 mm festgelegt, die Divergenz des Strahls betrug dann ungefähr 1 mrad. Der Teilchenstrahl trat horizontal in die zylindrische Streukammer ein und traf im Abstand von etwa 125 cm von der Düse ungefähr in der Mitte der Streukammer (Abb. 9)

auf die Probenoberfläche.

Die Probe konnte an ihrer Halterung über einen externen Manipulator in allen drei Raumachsen verschoben werden. Durch Drehung der Probe um die senkrechte Achse ließ sich der Einfallswinkel der Teilchen zur Probennormalen verändern.

Der Teilchennachweis geschah mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometers. Das Stabsystem des Analysators (Balzers QMA 140) war senkrecht angeordnet und konnte um die Probe geschwenkt werden, wobei die Ionenquelle in der Streuebene einen Kreis mit dem Radius von 40 mm um die Kammermitte beschrieb. Dies erlaubte die Winkelverteilung der Teilchen zu bestimmen, die an der Probe gestreut wurden, natürlich auch das Dichteprofil des Teilchenstrahls.

Mit Hilfe einer Strahlmodulation durch eine Choppervorrichtung in der Kammer konnte zusätzlich das Relaxationsverhalten der Teilchen bei der Oberflächenwechselwirkung untersucht werden. Aus der Phasenverschiebung, die die modulierte Intensität der auf die Probe einfallenden Teilchen beim Oberflächenkontakt erfuhr, ließ sich unter Zugrundelegung einer bestimmten Desorptionskinetik eine mittlere Verweilzeit der Teilchen an der Probenoberfläche ermitteln. Daraus wiederum ließen sich weitere kinetische Parameter bestimmen; eine ausführliche Beschreibung der Methode ist in einem Artikel von ERTL /56/ und den darin aufgeführten Referenzen zu finden.

V. 4. Verwendete Proben

Die Streuexperimente wurden an einer Probe aus pyrolytischem Graphit und an einer Platin-Einkristallscheibe durchgeführt.

Die Graphitprobe hatte die Dimensionen 6 mm × 6,5 mm × 2 mm; sie bestand aus Mikrokristalliten, deren c-Achsen auf ein halbes Grad genau senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet waren, deren a-Achsen aber statistisch orientiert waren. Vor dem Einbau wurden die obersten Atomlagen der Probe mit Klebeband entfernt, bis die Oberfläche optisch glatt erschien. Die Probe wurde in gutem thermischen Kontakt mit einer Tantalfolie gehalten, deren Temperatur durch Widerstandsheizung zweier Tantaldrähte und durch Kontaktkühlung mit einem Flüssigstickstoffreservoir verändert werden konnte. Die Temperaturkontrolle erfolgte über ein Chromel/Alumel-Thermopaar, das an der Tantalfolie angepunktet war. Nach dem Einbau wurde die Probe im Ultrahochvakuum für mehrere Stunden auf 1000 K geheizt; diese

Prozedur wird empfohlen, um CN- und CO-Oberflächenkomplexe zu entfernen /57/. Vor jeder Messung genügte dann zur Reinigung der Oberfläche ein kurzer Heizvorgang. Die Graphitoberfläche wurde mit Hilfe von Heliumstreuung charakterisiert (zur Methode siehe /58/). Bei den in spekularer Richtung gestreuten Teilchen war die Halbwertsbreite im Vergleich zu der des einlaufenden Heliumstrahls etwa verdoppelt. Nur etwa neun Prozent der Strahlintensität ließen sich in spekularer Richtung nachweisen; dies ist, verglichen mit Messungen an Graphit-Einkristallen /59/, ein niedriger Wert. Man muß daher annehmen, daß der verwendete Pyrographitkristall eine verhältnismäßig hohe Konzentration an Oberflächendefekten aufwies, was hauptsächlich auf die Korngrenzen zwischen den leicht fehlorientierten Mikrokristalliten zurückzuführen sein dürfte.

Die Platinprobe hatte elliptische Gestalt und die ungefähren Abmessungen von 10 mm $\times$ 6 mm $\times$ 2 mm. Ihre Oberfläche war auf zwei Grad genau in der (111)-Richtung des kubisch flächenzentrierten Platin-Atomgitters orientiert. Im Gegensatz zur Graphitprobe ließ sich der Platinkristall direkt zwischen zwei Tantalheizdrähten halten. Möglichkeit zur Kontaktkühlung war auch hier gegeben; das Thermopaar zur Temperaturkontrolle wurde am Rand des Kristalls angepunktet. Die Probe hatte bereits mehrere exzessive Reinigungsprozeduren im Ultrahochvakuum durchlaufen /54/. Nach dem Einbau in die Ultrahochvakuumapparatur wurden zwei Tage lang durch Argonionenbeschuß die obersten Atomlagen der Probe abgetragen; danach genügte ein Heizen der Probe auf etwa 1100 K, um die definierten Eigenschaften der (111)-Oberfläche wieder zu erhalten. Die Struktur der Oberfläche war durch die Beugung langsamer Elektronen (LEED) charakterisiert worden; verglichen mit der Gesamtzahl der Oberflächenatome ließen sich etwa fünf Prozent atomare Stufenplätze feststellen /60/.

Die Temperatur der Proben ließ sich auf ± 1 K genau stabilisieren. Dies geschah mit Hilfe eines Regelkreises, der von der Thermospannung angesteuert wurde und den erforderlichen Stromfluß für die Heizdrähte lieferte, ohne das Probenpotential zu verändern /61/. Die Regelung war unumgänglich, da bei tiefen Probertemperaturen (unterhalb von 300 K) gegen die Kälteleistung des Flüssigstickstoffreservoirs geheizt werden mußte.

V. 5. Die Laserdiagnostikvorrichtung in der Streukammer

Die Laserdiagnostik der Moleküle in der Streukammer erforderte eine

Vorrichtung einerseits für die Ein- und Auskopplung des Laserlichts und andererseits für die Sammlung und den Nachweis des Fluoreszenzlichts senkrecht zur Laseranregung. Die Vorrichtung sollte außerdem eine getrennte Analyse der Teilchen vor und nach dem Streuvorgang ermöglichen. Aufgrund der technischen Beschränkung durch die Geometrie der vorgegebenen Streukammer war dazu eine Konstruktion nötig, die als Einschubteil auf einen verfügbaren Flansch in der Streuebene sowie senkrecht zur Molekularstrahlachse angesetzt werden konnte. Die Anforderungen ließen sich, wie Abb. 10 schematisch zeigt, mit folgendem Konstruktionsprinzip verwirklichen:

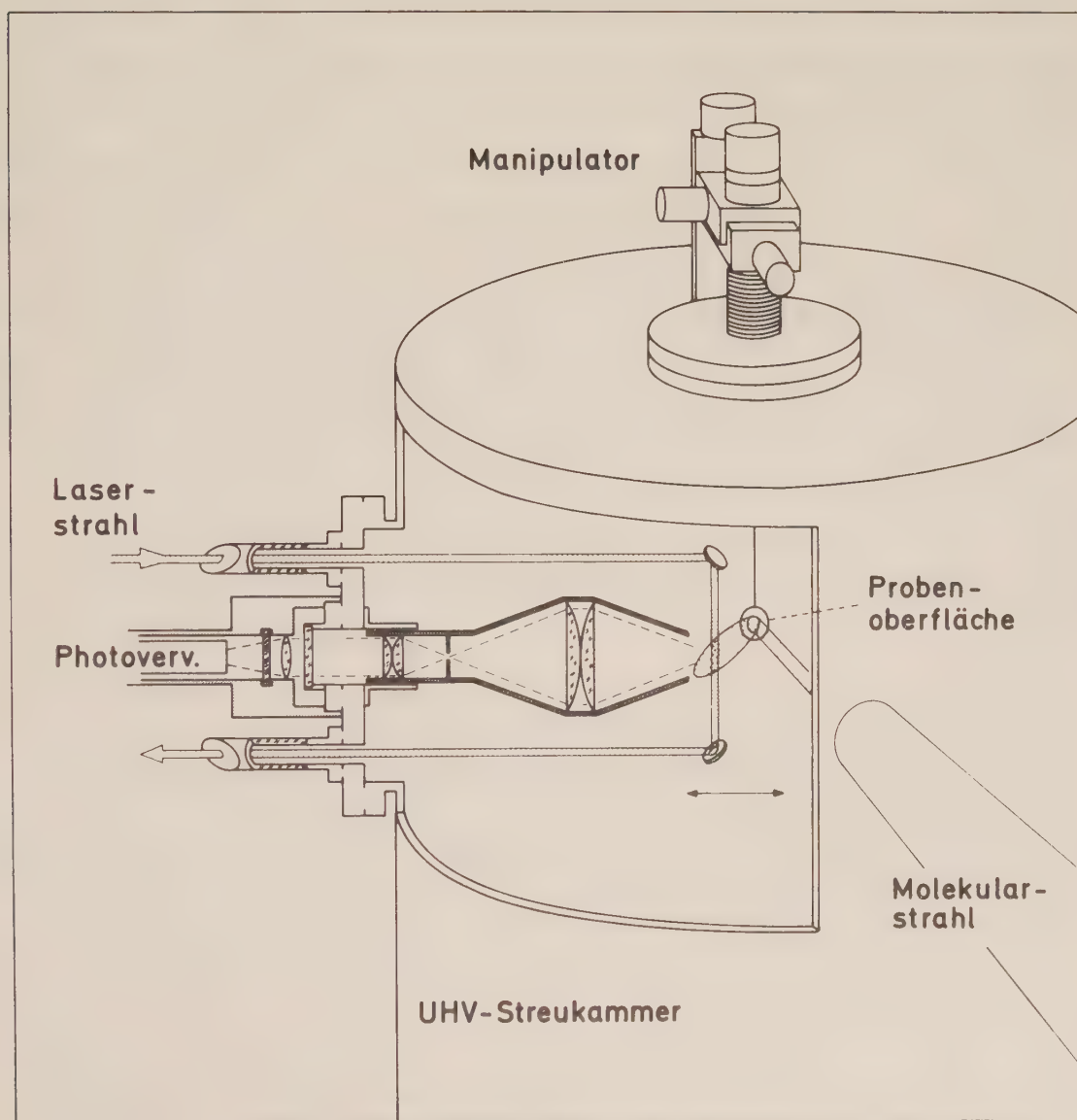


Abb. 10: Schematische Darstellung der Laserdiagnostikvorrichtung in der Streukammer

Das Laserlicht wurde über Brewsterfenster in die Apparatur eingekoppelt. Mit Hilfe von zwei verschiebbaren Umlenkspiegeln ließ es sich entweder durch die ankommenden Teilchen oder durch die an der Probenoberfläche gestreuten Teilchen lenken. Das Fluoreszenzlicht der resonant angeregten Moleküle wurde über ein Linsensystem auf die Kathode einer außerhalb der Vakuumkammer angeordneten Photovervielfacherröhre abgebildet.

Die gesamte Vorrichtung war an einem CF-Blindflansch der Nennweite 150 befestigt. Atmosphärenseitig waren ein vakuumdicht eingelötetes Suprasil-Fenster (NW 35 CF), zwei Metall-Quarz-Übergänge (NW 16 CF) mit angeschmolzenen Suprasil-Brewsterplatten und eine Dreh-Schiebedurchführung (Vacuum Generators LMD 950) angeflanscht. Vakuumseitig war an einem fest montierten Präzisions-Verschiebetisch eine 30 cm lange Flachschiene aus Edelstahl angebracht. Die Schiene konnte über die Schiebedurchführung spielfrei und reproduzierbar 25 mm vor und zurück bewegt werden. Am Ende der Schiene saß ein aus Vollmaterial gefräster Edelstahl-Rundbügel, an dem zwei Aluminiumspiegel mit MgF_2 -Schutzschicht im Abstand von 140 mm rechtwinklig zueinander gehalten waren. Die Anordnung war so einjustiert, daß eingekoppeltes Laserlicht bei weitestmöglich vorgeschobener Schiene die Mitte der Streuebene und somit den Molekularstrahl kreuzte. Laserlicht und Molekularstrahl bildeten dabei einen Winkel von 136 Grad zueinander. Dies war notwendig, um nicht mit den Umlenkspiegeln gegen die Probenhalterung zu stoßen.

Besonderer Wert mußte auf die Unterdrückung des Streulichts gelegt werden. Das Laserlicht wurde bis auf eine 20 mm lange Aussparung im Anregungsbereich durch Kupferröhrchen geführt, die mit Lichtbaffles versehen waren.

Zur Sammlung des laserinduzierten Fluoreszenzlichts im Anregungsbereich wurde mittels eines Raumfiltersystems um den Kreuzungspunkt zwischen Laserstrahl und Streuebene herum ein kugelförmiges Volumen von etwa 3 mm Durchmesser ausgeblendet. Dies erfolgte über zwei Kondensorlinsenpaare, die in festem Abstand zueinander mit der verschiebbaren Flachschiene verbunden waren. Verschob man den Bügel mit den Umlenkspiegeln für das Anregungslicht, so wanderte der abgebildete Bereich synchron mit. Das erste Kondensorlinsenpaar erzeugte eine 1:1-Abbildung des Anregungsvolumens auf eine 3 mm große Rundblende. Da die Blende in der Brennebene des zweiten Kondensorlinsenpaares lag, wurde das Fluoreszenzlicht aus dem abgebildeten Ausschnitt parallel durch das vakuumdichte Fenster gestrahlt. Das gesamte Abbildungssystem war durch eine Verkleidung aus

Edelstahl gegen Streulichteinfall geschützt. Insgesamt waren alle ins Vakuum eingebauten Metallteile schwarz vernickelt, um Störlichtreflexionen möglichst gering zu halten.

Das Fluoreszenzlicht wurde außerhalb der Streukammer auf die Kathode einer Frontfenster-Photovervielfacherröhre (EMI 9826 QB) fokussiert. Strahlengang und Röhrengehäuse waren mit O-Dichtringen gegen Lichteinfall geschützt. Mittels eines Kantenfilters (Schott UG 5) ließ sich verbliebenes Laserstreulicht weitgehend vermindern, während das längerwellige Fluoreszenzlicht größtenteils durchgelassen wurde.

Berücksichtigt man den vom ersten Kondensorlinsenpaar erfaßten Raumwinkel der isotrop abgestrahlten Fluoreszenz (2 %), die Transmission des Filters (50 %), der Linsen und des Fensters (insgesamt 50 %) und die Quantennachweiswahrscheinlichkeit der Photokathode (20 %), so errechnet man, daß von 1000 vom Laser angeregten Molekülen mit der beschriebenen Vorrichtung im Mittel eins detektiert wurde.

V. 6. Referenzzelle

Als Meßreferenz diente eine Gaszelle aus schwarz vernickeltem Edelstahl mit zwei gasdicht angepreßten Brewsterfenstern. Die Zelle wurde mit 10^{-3} mbar NO und einer Puffergasatmosphäre von 1 mbar Xe gefüllt. Das Fluoreszenzlicht der vom Laser angeregten Moleküle wurde durch ein Suprasilfenster senkrecht zur Anregung mit Hilfe eines Seitenfenster-Photovervielfachers mit Bialkali-Kathode (RCA 4837) nachgewiesen, der durch ein Interferenzfilter vor sichtbarem Licht geschützt war.

V. 7. Nachweissystem

Die Verarbeitung der gepulsten Fluoreszenzsignale aus Streukammer und Referenzzelle geschah mittels eines Boxcar-Systems (PAR Averager 162) mit zwei Einschüben (PAR Gated Integrator 165). Das Gerät wurde über eine schnelle Photodiode (Centronix BPX 65) von den Lichtpulsen des Farbstofflasers angetriggert und öffnete nach einer einstellbaren Verzögerungszeit in beiden Kanälen ein Zeitfenster vorwählbarer Breite. Innerhalb des Zeitfensters wurde die anliegende Signalspannung aufintegriert und mehrere Pulse nacheinander gemittelt.

Zunächst wurden die Signale der beiden Photovervielfacher (Anstiegszeit etwa 2 ns) an Streukammer und Referenzzelle vorverstärkt (Telemeter TVV 554, Tektronix AM 502). In der Streukammer wurden im Gegensatz zur

Referenzzelle im Resonanzfall pro Laserpuls nur wenige Fluoreszenzphotonen nachgewiesen, so daß die Streulichtphotonen im Photovervielfachersignal dominierten. Da die Fluoreszenz wegen der Lebensdauer der angeregten Moleküle von 200 ns gegenüber dem Laserpuls verzögert abgestrahlt wurde, war es zweckmäßig, das Zeitfenster des Boxcar erst nach dem Abklingen des Streulichtpulses zu öffnen. Mit einer Fensterbreite von etwa 400 ns konnte das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Nachweises optimiert werden; der Dunkelstrom der Photovervielfacher spielte in diesem Fall eine vernachlässigbare Rolle.

Mit Hilfe eines zweikanaligen x-t-Schreibers (Yokogawa 3078) ließen sich die Signale aus Streukammer und Referenzzelle synchron übereinander auftragen und direkt miteinander vergleichen.

VI. Spektroskopie und Test der Apparatur

VI. 1. Spektroskopie des NO-Moleküls

Wie in Kap. IV. 1. bereits erwähnt, wurde bei der Laserdiagnostik der NO-Moleküle der Übergang $X^2\Pi(v''=0, J'') \rightarrow A^2\Sigma(v'=0, J')$ induziert und die Fluoreszenzspektren analysiert. Dabei kennzeichnen die Doppelstriche Zustände des unteren NO-Niveaus, während für Zustände des angeregten Niveaus Einzelstriche verwendet werden. Bevor das Meßprinzip geschildert wird, sei zunächst die Spektroskopie des genannten Übergangs erläutert. NO ist das einzige chemisch stabile zweiatomige Molekül mit einem ungepaarten Valenzelektron mit Bahndrehimpuls 1. Daraus resultiert ein komplexes spektroskopisches Verhalten; am einfachsten kann dies mit Hilfe der Kopplung der molekularen Drehimpulse diskutiert werden. Im Grundzustand von NO sind Bahndrehimpuls $\vec{L}$ und Spin $\vec{S}$ des freien Außenelektrons stark an die Molekülachse gekoppelt und vollführen um sie eine Präzessionsbewegung. Das bedeutet, daß die Projektionen von $\vec{L}$ und $\vec{S}$ auf die Kernverbindungsachse gute Quantenzahlen sind, nämlich $\Lambda = 1$ und $\Sigma = 1/2$. Λ und Σ bilden die Quantenzahl Ω ; je nach Parallelität oder Antiparallelität von $\vec{L}$ und $\vec{S}$ kann Ω die Werte $3/2$ oder $1/2$ annehmen. Entsprechend den beiden Einstellmöglichkeiten von $\vec{L}$ und $\vec{S}$ zueinander gibt es daher einen $\Pi_{1/2}$ -Zustand und einen energetisch um etwa 123 cm^{-1} höherliegenden $\Pi_{3/2}$ -Zustand (siehe Abb. 11).

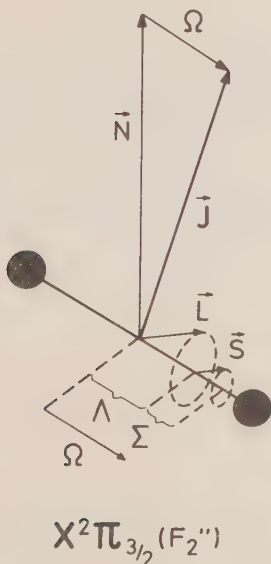


Abb. 11: Vektordiagramm der Drehimpulskopplung im $\Pi_{3/2}$ -Grundzustand des NO-Moleküls

Der Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ des Moleküls setzt sich aus der Projektion Ω

der elektronischen Drehimpulse auf die Kernverbindungsachse und dem Rotationsvektor $\vec{N}$ zusammen. Die Charakterisierung der einzelnen Rotationsniveaus im NO-Grundzustandsdublett erfolgt durch die Quantenzahl $J'' = \Omega + N$ des Gesamtdrehimpulses. Beide Grundzustände von NO besitzen also ein getrenntes Schema von Rotationsniveaus, deren niedrigster Wert $J'' = 1/2$ für den $\Pi_{1/2}$ -Zustand ($\Omega = 1/2$ und $N = 0$) beziehungsweise $J'' = 3/2$ für den $\Pi_{3/2}$ -Zustand ($\Omega = 3/2$ und $N = 0$) ist. Im allgemeinen werden die Niveaus im $\Pi_{1/2}$ -Zustand als F_1'' -System und entsprechend die Niveaus im $\Pi_{3/2}$ -Zustand als F_2'' -System gekennzeichnet. Die Projektion Ω von $\vec{L}$ und $\vec{S}$ auf die Kernverbindungsachse hat zwei entgegengesetzt gerichtete Einstellmöglichkeiten; dies führt zur sogenannten Λ -Verdopplung der Rotationsniveaus in zwei Zustände entgegengesetzter Parität, deren Energien nur in nullter Näherung gleich sind. Die schwache Wechselwirkung zwischen der Molekülrotation und der Bahnbewegung des Elektrons führt jedoch zu einer kleinen Aufspaltung in die sogenannten Λ -Dublettkomponenten, deren energetischer Abstand etwa um vier (für F_1''), beziehungsweise um fünf (für F_2'') Größenordnungen kleiner ist als die Grundzustandsaufspaltung aus der Spin-Bahn-Kopplung. Bei der Laseranregung induziert man einen Übergang zum elektronisch angeregten $A^2\Sigma$ -Zustand. Hier ist die Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses auf die Molekülachse gleich Null; der Spin $\vec{S}$ koppelt daher direkt mit der Rotation $\vec{N}$ zum Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ (siehe Abb. 12).

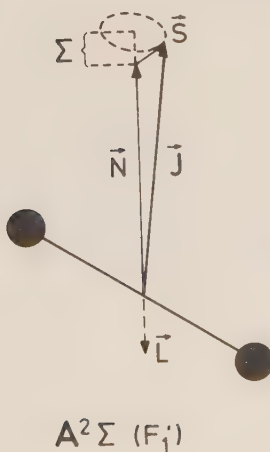


Abb. 12: Vektordiagramm der Drehimpulskopplung für das F_1' -System im elektronisch angeregten $A^2\Sigma$ -Zustand des NO-Moleküls

Die unterschiedlichen Einstellmöglichkeiten des Spins zum Rotationsvektor bewirken eine Aufspaltung des $A^2\Sigma$ -Zustandes in zwei Komponenten F_1' (mit $J' = N + 1/2$) und F_2' (mit $J' = N - 1/2$). Die Niveaus $F_1'(J')$

fallen energetisch mit den Niveaus $F_2'(J'+1)$ zusammen - bis auf die Spin-Rotations-Aufspaltung, deren Größe unter der der Λ -Aufspaltung liegt.

Die möglichen Übergänge vom Grundzustandsdublett $X^2\Pi$ aus zum $A^2\Sigma$ -Zustand sind in Abb. 13 dargestellt.

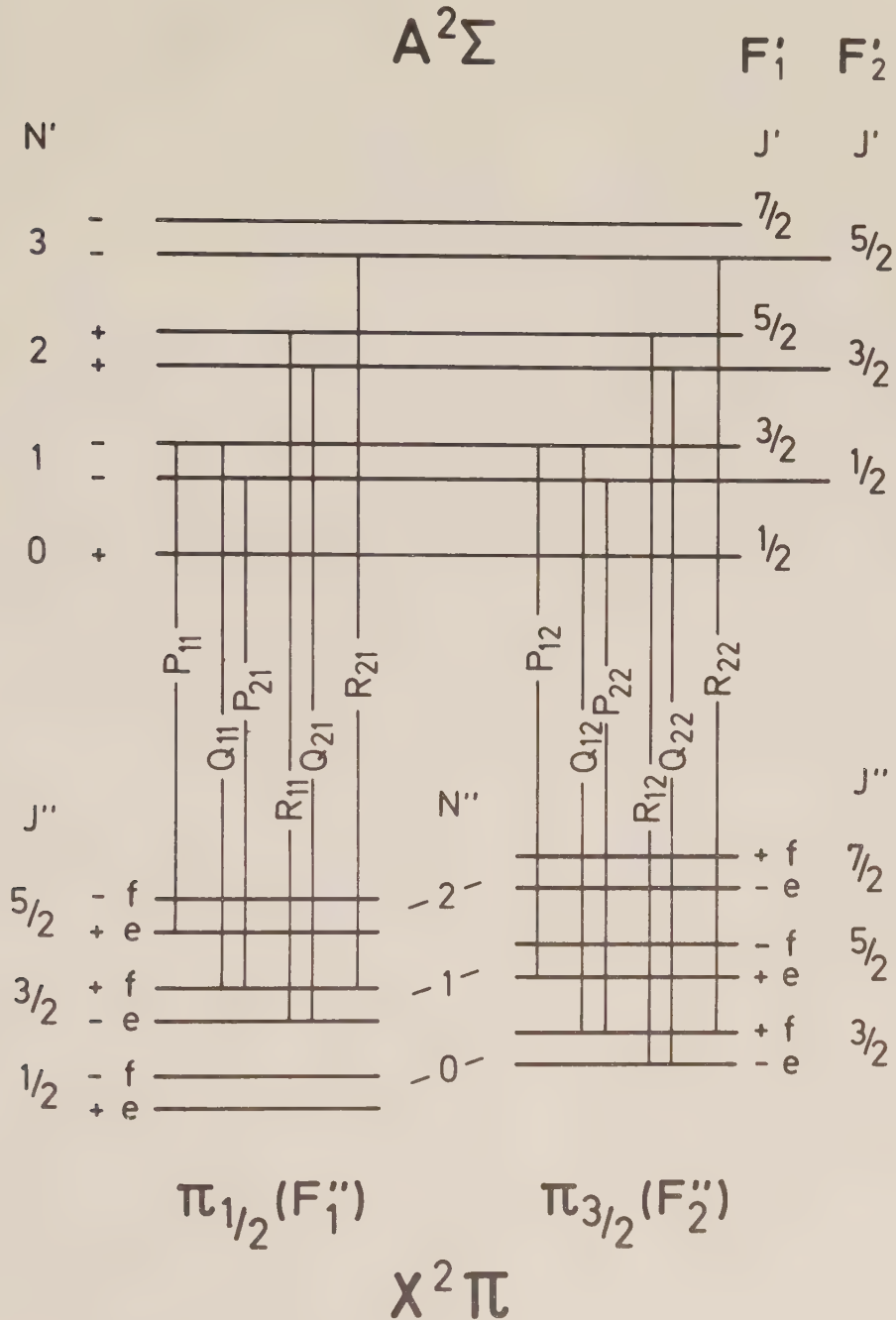


Abb. 13: Schema der Einphotonenübergänge im $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma$ -System von NO

Die Nomenklatur P, Q und R kennzeichnet Übergänge mit $\Delta J = J' - J'' = -1, 0$ und $+1$, wobei die erste Indexziffer das Feinstrukturniveau im $A^2\Sigma$ -Zustand, also F_1' oder F_2' , angibt, die zweite Indexziffer dagegen den Ausgangszustand, von dem aus die Anregung stattfindet. Unter Berücksichtigung des Paritätswechsels beim Einphotonenübergang lassen sich zwölf mögliche Rotationszweige zuordnen, von denen acht als Doppelzweige auftreten, da die Spin-Rotations-Aufspaltung im $A^2\Sigma$ -Zustand nicht aufgelöst wird. Bei der Analyse der laserinduzierten Fluoreszenzspektren von NO kann man die Linien der entsprechenden Zweige daher folgendermaßen zuordnen: Vom e-Niveau der Λ -Dublett Komponenten des $\Pi_{1/2}$ -Grundzustandes resultieren die Zweige $Q_{11} + P_{21}$ und R_{21} , vom f-Niveau die Zweige P_{11} und $R_{11} + Q_{21}$. Beim $\Pi_{3/2}$ -Zustand gehören die Übergänge von e und f zu den Zweigen $Q_{12} + P_{22}$ und R_{22} , beziehungsweise zu P_{12} und $R_{12} + Q_{22}$. Die Zuordnung von e und f erfolgt nach BROWN et al. /62/.

Bei der Anregung von NO muß man folgende mögliche Polarisierungseffekte beachten. Allgemein läßt sich bei zweiatomigen Molekülen in hohen Drehimpulszuständen die Absorption und Emission von Licht näherungsweise klassisch durch einen Dipoloszillator im Molekül beschreiben. Für den diskutierten $\Pi \rightarrow \Sigma$ Übergang von NO liegt der Dipoloszillator in einer Ebene senkrecht zur Kernverbindungsachse. Es sind nun zwei Möglichkeiten zu unterscheiden: Bei Q-Übergängen ist der Dipoloszillator parallel zum Gesamtdrehimpulsvektor $\vec{J}$, klassisch also senkrecht zur Kernverbindungsachse und zur Rotationsebene angeordnet, für P- und R-Übergänge liegt er in der Rotationsebene des Moleküls /63/ (siehe Abb. 14).

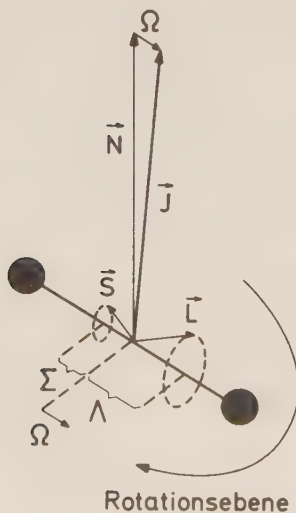


Abb. 14: Vektordiagramm für die Drehimpulskopplung am Beispiel des $\Pi_{1/2}$ -Grundzustandes:

Der Dipoloszillator für Q-Übergänge liegt längs $\vec{J}$ und (für $N \gg \Omega$) senkrecht zur Rotationsebene des Moleküls.

Der Dipoloszillator für R- und P-Übergänge liegt senkrecht zu $\vec{J}$ und der Kernverbindungsachse und (für $N \gg \Omega$) in der Rotationsebene des Moleküls.

Existiert nun eine bevorzugte raumfeste Rotationsebene der NO-Moleküle, so sollte es bei entsprechender Einstrahlung von polarisiertem Licht möglich sein, sie durch Vergleich der Fluoreszenzlinienintensitäten der Q-Zweige mit denen der P- und R-Zweige nachzuweisen. Ist beispielsweise der Polarisationsvektor des Anregungslichts parallel zum Gesamtdrehimpulsvektor der in einer Ebene rotierenden Moleküle orientiert, so sollte bei der Induzierung von Q-Übergängen relativ höhere Fluoreszenz zu erwarten sein als bei P- und R-Übergängen vom gleichen J'' aus.

Die Rotation von NO läßt sich in sehr guter Näherung durch das Modell des nichtstarren Rotators beschreiben /64/. Jedem Rotationszustand J ist über die Beziehung $E_J = hc\{B \cdot J(J+1) - D \cdot J^2(J+1)^2\}$ ein Energiewert zugeordnet. B ist die Rotationskonstante und indirekt proportional zum molekularen Trägheitsmoment. Die Dehnungskonstante D regelt den Einfluß der Zentrifugalkraft auf das Trägheitsmoment des Moleküls.

Im Grundzustand von NO existiert für jedes Feinstrukturniveau ein eigener Satz von Konstanten; nach /65/ erhält man im Vibrationsgrundzustand $v'' = 0$ für F_1'' die Werte $B_{01}'' = 1,672 \text{ cm}^{-1}$ und $D_{01}'' = 1,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, und für F_2'' die Werte $B_{02}'' = 1,720 \text{ cm}^{-1}$ und $D_{02}'' = 9,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Die Spin-Bahn-Kopplungskonstante $A = 123,18 \text{ cm}^{-1}$ gibt die energetische Aufspaltung E_{LS} der beiden Feinstrukturniveaus an.

Die Konstanten für den $A^2\Sigma$ -Zustand sind nach /42/ für $v' = 0$: $B' = 1,986 \text{ cm}^{-1}$ und $D' = 4,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$.

Wegen der Grundzustandsaufspaltung und der unterschiedlichen Rotationskonstanten von $X^2\Pi$ und $A^2\Sigma$ ergibt sich bei der laserinduzierten Fluoreszenz an NO ein komplex strukturiertes Spektrum von einander überlappenden Rotationszweigen. Bei Laserwellenlängen von 226,87 nm und 226,25 nm treten die beiden Bandenköpfe auf, die man bei der Anregung von $\Pi_{3/2}$ beziehungsweise von $\Pi_{1/2}$ aus erhält. Mit dem vorhandenen Lasersystem konnte in den Fluoreszenzspektren eine Auflösung von etwa $0,15 \text{ cm}^{-1}$ (4,5 GHz) erzielt werden. Dieser Wert lag über der Dopplerbreite der Absorptionslinien von NO-Molekülen bei Raumtemperatur ($0,1 \text{ cm}^{-1}$) und wurde somit überwiegend durch die Linienbreite des ultravioletten Anregungslichts bestimmt. Mit Ausnahme weniger sich überlappenden Fluoreszenzlinien konnte das Rotationsspektrum im untersuchten Bereich zwischen 227 nm und 225,5 nm bis auf die Spin-Rotationsaufspaltung aufgelöst werden; dies ermöglichte eine eindeutige Zuordnung der erhaltenen Linien zu den einzelnen abgetasteten Rotationszuständen beider Feinstrukturniveaus (siehe Abb. 15).

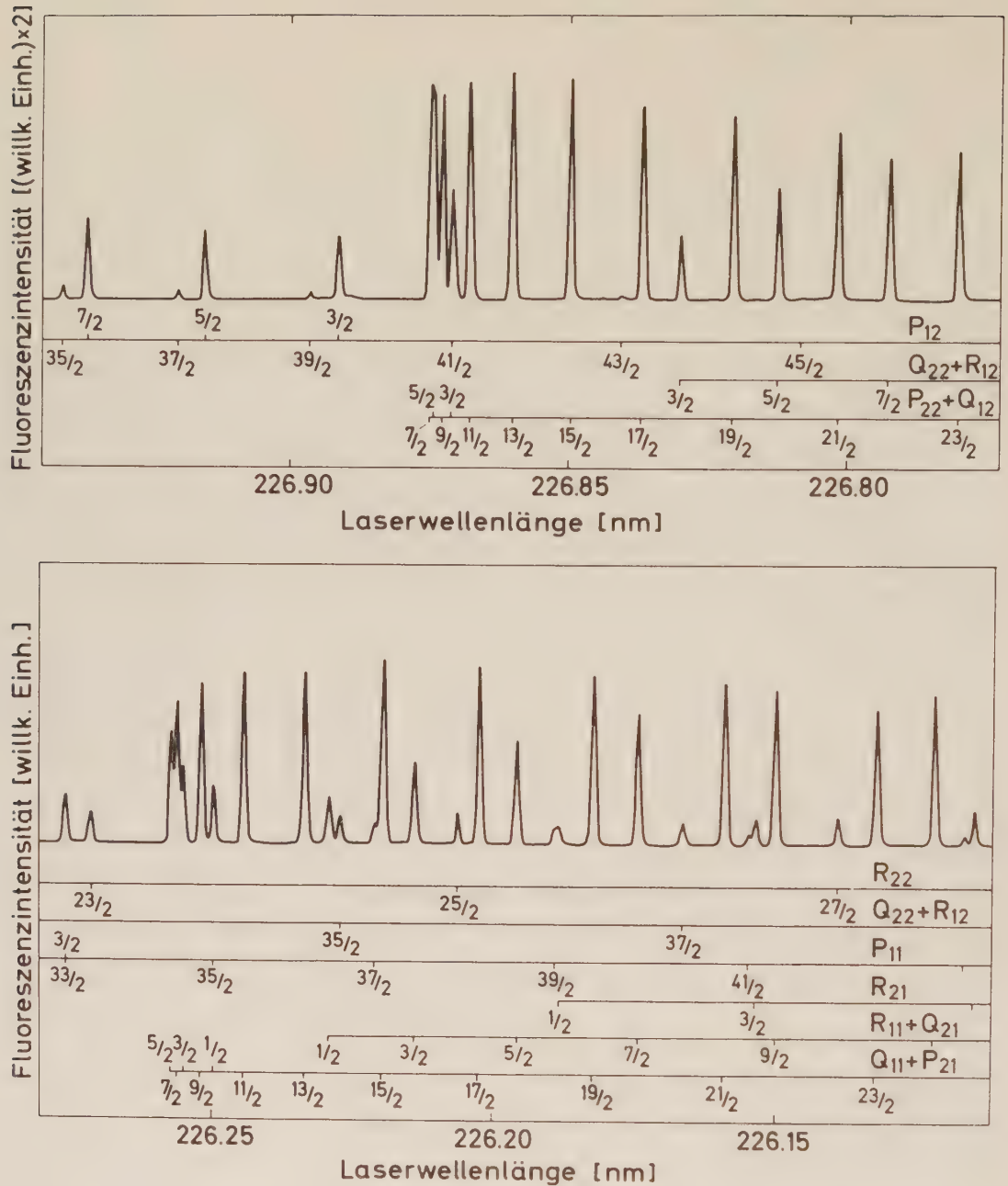


Abb. 15: Ausschnitte aus einem unter linearen Bedingungen erhaltenen laserinduzierten Fluoreszenzspektrum der Referenzzelle bei Raumtemperatur. Gezeigt sind die Bandenköpfe des $\Pi_{3/2}$ -Zustandes (oberes Bild) und des $\Pi_{1/2}$ -Zustandes (unteres Bild) von NO.

Während der Messungen wurde das Lasersystem mit einer Repetitionsrate von fünf Pulsen pro Sekunde betrieben. Die Schrittweite beim Durchstimmen der Wellenlänge war $1,1 \times 10^{-4}$ nm ($0,022$ cm $^{-1}$); es wurde pro

Wellenlängenintervall eine Verweilzeit von 2 s gewählt. Daraus errechnet sich eine mittlere Durchstimmgeschwindigkeit von $3,4 \times 10^{-4}$ nm/min oder $0,66 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$.

VI. 2. Meßmethode und Auswertung

Ziel der Experimente war es, die relative Besetzung einzelner Rotationszustände von NO-Molekülen vor und nach der Oberflächenstreuung möglichst zuverlässig aus den entsprechenden Fluoreszenzspektren zu ermitteln. Die Messung mußte daher unabhängig gemacht werden von der Intensität und der spektralen Qualität der Laserpulse. Dies gelang mit Hilfe der Referenzzelle, die als spektral empfindlicher Intensitätsdetektor für das Anregungslicht diente. Die Linienhöhe der Fluoreszenzsignale aus Streukammer und Referenzzelle war, wie bereits in Kap. IV. 1. gezeigt, gemäß den Gleichungen

$$I = C \cdot P \cdot f(\nu) \cdot N(\nu'', J'') \cdot q_{\nu', \nu''} \cdot S_{J', J''} / (2J'' + 1) \quad (\text{Streukammer})$$

$$I_{\text{ref}} = C_{\text{ref}} \cdot P_{\text{ref}} \cdot f(\nu) \cdot N(\nu'', J'')_{\text{ref}} \cdot q_{\nu', \nu''} \cdot S_{J', J''} / (2J'' + 1) \quad (\text{Referenzzelle})$$

direkt proportional zur Besetzungsdichte $N(\nu'', J'')$ und zur Intensität P des Anregungslichts. Die spektrale Qualität jedes einzelnen Laserpulses hatte die gleichen Auswirkungen in Streukammer und Referenzzelle. Da der Quotient der Apparatekonstanten C/C_{ref} und der Laserlichtintensitäten P/P_{ref} während der Messung konstant blieb, ließ sich, wenn man das Verhältnis der beiden obenstehenden Gleichungen bildet und nach $N(\nu'', J'')$ auflöst, folgende Proportionalität erkennen:

$$N(\nu'', J'') \propto (I/I_{\text{ref}}) \cdot N(\nu'', J'')_{\text{ref}}$$

Man erhielt die relative Besetzungsdichte $N(\nu'', J'')$ der in der Streukammer abgetasteten Molekülzustände, indem man den Quotienten I/I_{ref} der simultan registrierten Fluoreszenzlinienhöhen mit der Besetzungsdichte $N(\nu'', J'')_{\text{ref}}$ derselben Zustände in der Referenzzelle multiplizierte; Apparatekonstanten, Frequenzfaktor und Übergangswahrscheinlichkeiten brauchten nicht berücksichtigt zu werden. Da überdies nur Niveaus im Schwingungsgrundzustand $\nu'' = 0$ abgetastet wurden, vereinfachte sich die Beziehung zu

$$N_{J'', \text{ref}} \propto (I/I_{\text{ref}}) \cdot N_{J'', \text{ref}}$$

Als Besetzungsdichte $N_{J'', \text{ref}}$ der Molekülzustände in der Referenzzelle wurde eine Boltzmann-Verteilung mit der Zelltemperatur T_{ref} angenommen:

$$N_{J'', \text{ref}} \propto (2J'' + 1) \cdot \exp\{-E_{J''}/(k_B T_{\text{ref}})\} \cdot \exp\{-E_{\text{LS}}/(k_B T_{\text{ref}})\}$$

Jeder Rotationszustand J'' ist $(2J''+1)$ -fach entartet, der erste Boltzmann-Faktor beschreibt die Besetzung dieser Zustände, der zweite die Gesamtbesetzung der beiden Feinstrukturterme $\Pi_{1/2}$ und $\Pi_{3/2}$.

Zusammenfassend läßt sich die Meßmethode folgendermaßen beschreiben:

An Streukammer und Referenzzelle wurden simultan laserinduzierte Fluoreszenzspektren aufgenommen. Vor allem bei den Spektren aus der Streukammer war durch eine sorgfältige Justierung des Lasersystems und des Strahlenganges das Signal-zu-Rausch-Verhältnis möglichst günstig zu gestalten.

Die Linien der Fluoreszenzspektren wurden den einzelnen Rotations- und Feinstrukturzuständen zugeordnet; es wurden nur Linien ausgewertet, die nicht von anderen Linien überlagert waren. Aus der Kenntnis der Linienhöhen I und I_{ref} ließen sich über die Proportionalitätsbeziehung

$$N_{J''} \propto (I/I_{\text{ref}}) \cdot (2J''+1) \cdot \exp\{-(E_{J''} + E_{\text{LS}})/(k_{\text{B}} T_{\text{ref}})\}$$

für die Moleküle in der Streukammer die gesuchten Besetzungsdichten $N_{J''}$ in Rotation und Feinstruktur ermitteln.

Die Auswertung geschah mit Hilfe eines Mikrocomputers. Als zweckmäßig erwies es sich, die Werte von $\ln\{N_{J''}/(2J''+1)\}$ gegen die innere Energie $(E_{J''} + E_{\text{LS}})$ aufzutragen. Ließen sich die Werte durch eine Gerade beschreiben, so gehorchten die Besetzungsdichten der Boltzmann-Statistik. Die Geradenanpassung erfolgte mittels linearer Regression; aus der Steigung m der Regressionsgeraden ließ sich über $T = -(k_{\text{B}} m)^{-1}$ der Verteilung der inneren Energiezustände eine Temperatur zuordnen.

VI. 3. Kontrolle der Meßanordnung

VI. 3. 1. Linearitätstest

Wegen der geringen bei den Streuexperimenten vom Laser erfaßten Teilchendichte galt es einerseits, durch Anregungspulse hoher Leistung intensive Fluoreszenzsignale zu erhalten. Andererseits mußte verhindert werden, daß die Linearität der laserinduzierten Fluoreszenzmethode durch optische Pumpprozesse oder durch Ionisation der Moleküle über die Absorption eines zweiten Anregungsphotons verlorengeht.

Der Wirkungsquerschnitt σ für die Laseranregung der untersuchten Übergänge am NO-Molekül konnte nach der von LEVY et al. /66/ angegebenen Beziehung zu etwa $5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ berechnet werden.

Für die Ionisation eines angeregten NO-Niveaus durch ein Photon der Wellenlänge von 266 nm wurde von ZACHARIAS et al. /67/ ein Wirkungsquerschnitt von $7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ bestimmt; der Wirkungsquerschnitt für die

Ionisation durch ein Photon der Wellenlänge von 226 nm dürfte von der gleichen Größenordnung sein und wäre somit um den Faktor 10 kleiner als der Wirkungsquerschnitt für die Laseranregung eines $A^2\Sigma$ -Niveaus.

Für mögliche Abweichungen vom linearen Verhalten dürften daher in erster Linie Sättigungserscheinungen durch optische Pumpprozesse verantwortlich zu machen sein. Die zur Sättigung eines Übergangs erforderliche Bestrahlungsstärke ergibt sich nach der Beziehung $I_s = \hbar\omega / (2\sigma\tau_r)$ zu ungefähr $4 \times 10^6 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, wobei $\hbar\omega$ die Energie eines Anregungsphotons und τ_r die Lebensdauer des angeregten Niveaus ist. Mit der Pulsleistung des Lasersystems kam man der berechneten Sättigungsintensität nahe; daher wurde die Meßanordnung einem Linearitätstest unterzogen. Dabei wurde wiederholt eine Fluoreszenzlinie mit einer hohen Übergangswahrscheinlichkeit aufgezeichnet und das ultraviolette Anregungslicht durch geeichte Neutralfilter definiert abgeschwächt. Das zusammenfassende Ergebnis mehrerer derartiger Messungen ist in Abb. 16 gezeigt.

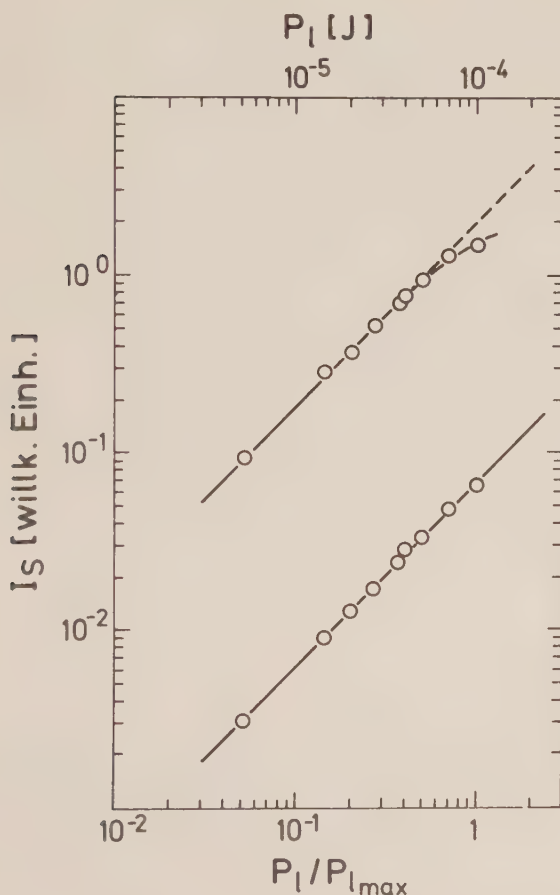


Abb. 16:

Ergebnis des Linearitätstests. Gezeigt wird die gleichzeitig aufgezeichnete relative Fluoreszenzintensität in der Streukammer (obere Punktreihe) und in der Referenzzelle (untere Punktreihe) in Abhängigkeit von der Pulsenergie P_1 der frequenzverdoppelten Strahlung.

Die Signale der Referenzzelle, in die nur ein Bruchteil des verfügbaren Anregungslichts eingestrahlt wurde, wiesen erwartungsgemäß im gesamten

Bereich der zugänglichen Pulsenergien eine lineare Abhängigkeit von der Laserintensität auf. In der Streukammer hingegen konnte bei hoher Pulsenergie eine Abweichung vom linearen Verhalten festgestellt werden. Um die Zuverlässigkeit der Meßmethode zu erhalten, wurde daher bei allen Messungen die Laserintensität unter der Grenze gehalten, von der ab Sättigungserscheinungen auftraten.

VI. 3. 2. Eichmessung

Bevor die entscheidenden Experimente durchgeführt wurden, galt es, die Zuverlässigkeit der beschriebenen Meßmethode zu testen. Die Funktion des gesamten Laserdiagnostikaufbaus ließ sich durch eine Messung überprüfen, bei der in der Streukammer ein konstanter Partialdruck von NO-Molekülen aufrechterhalten wurde. Für das Vakuum in der Streukammer sorgte in diesem Fall eine Turbomolekularpumpe, durch ein effusives Feindosierventil wurde ein NO-Partialdruck von 6×10^{-7} mbar erzeugt. Alle stromführenden Geräte in der Streukammer, wie Ionenpumpen oder Glühkathoden wurden abgeschaltet; die Moleküle konnten in der auf Raumtemperatur (295 K) befindlichen Kammer durch Wandstöße ein thermisches Gleichgewicht einnehmen. Mit Laserlicht wurden Rotationszustände beider Feinstruktur-niveaus mit inneren Energien bis zu 750 cm^{-1} abgetastet. Die Auswertung der laserinduzierten Fluoreszenzspektren erfolgte nach der oben beschriebenen Methode durch Verhältnisbildung entsprechender Fluoreszenzlinienintensitäten. Wie Abb. 17 (auf der nächsten Seite) zeigt, ließ sich die Verteilung der Besetzungsdichte N_J , von Rotation und Feinstruktur der Moleküle in der Streukammer durch eine Boltzmann-Verteilung der Temperatur $T = 295 \text{ K}$ beschreiben. Die Streuung der Meßpunkte um die Regressionsgerade entsprach einer Standardabweichung der Rotationstemperatur von etwa $\pm 10 \text{ K}$.

VI. Meßgeometrie und Nachweisempfindlichkeit

Während der Untersuchungen galt es, zum einen die Teilchen im Molekularstrahl, zum anderen die von der Probenoberfläche gestreuten Teilchen mit dem Laser abzutasten; dies führte zu den folgenden beiden experimentellen Konfigurationen.

Im ersten Fall wurde die Probe aus der Streuebene entfernt und die Halterung für die Umlenkspiegel bis in die Mitte der Streukammer vorgeschoben, so daß der Laserstrahl den Molekularstrahl kreuzte. Dabei war es von Vor-

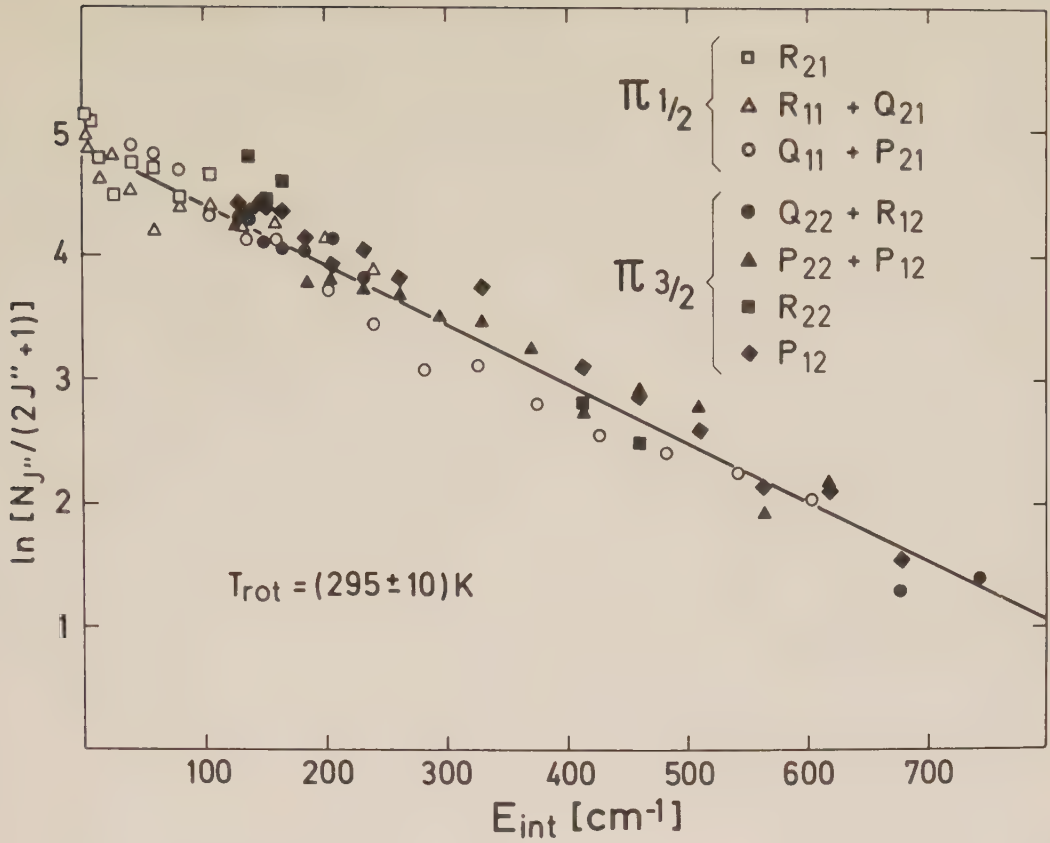


Abb. 17: Eichmessung der Besetzungsdichteverteilung für die Rotationszustände im $\Pi_{1/2}^-$ und im $\Pi_{3/2}^-$ -Grundniveau von thermalisierten NO-Molekülen in der Streukammer (NO-Partialdruck 6×10^{-7} mbar). Die durchgezogene Linie entspricht einer an die Meßpunkte angepassten Boltzmann-Verteilung. Die unterschiedlichen Symbole kennzeichnen die Besetzungsdichteinformation aus der Auswertung von Linien der unterschiedlichen Rotationszweige.

teil, daß der Laserstrahl dem Molekularstrahl unter einem Winkel von 54° entgegenlief und ein im Vergleich zu einer senkrechten Anregung breiteres Dopplerprofil der Moleküle "sah". Bei einer Anregung exakt senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Strahlmoleküle hätte die Breite der molekularen Absorptionslinien wegen der niedrigen Divergenz des Molekularstrahls von 1 mrad nur noch einen sehr geringen Bruchteil der Laserbandbreite betragen. Im Vergleich zur vorliegenden Konfiguration wären dann etwa um zwei Größenordnungen weniger Teilchen vom Laserlicht zur Fluoreszenz angeregt worden; dies hätte die Bestimmung der inneren Energieverteilung der Strahlmoleküle erheblich erschwert.

Zur Diagnose gestreuter Teilchen wurde die Halterung der Umlenkspiegel genau 10 mm aus der Kammermitte zurückgezogen. In dieser Einstellung konnte man mit dem Laserstrahl keine "störenden" Strahlmoleküle mehr nachweisen. Die Probe wurde dann in der Streuebene so positioniert, daß der Molekularstrahl erst 6 mm hinter dem Zentrum der Streukammer auf die Mitte der untersuchten Oberfläche auftraf. Diese Einstellung erwies sich für die Experimente als bestgeeignet, da Streulichtreflexionen an Probe und Haltevorrichtungen in Richtung der Nachweisoptik weitgehend vermieden wurden. Die gestreuten Teilchen wurden somit etwa 11 mm von der Oberfläche entfernt mit dem Laser abgetastet und im Fall der resonanten Anregung in einem kugelförmigen Volumenelement von 3 mm Durchmesser in der Streuebene nachgewiesen. Für einen Streuvorgang an einem punktförmigen Zentrum entspräche dies einer Winkelauflösung von etwa 15° . Da der Molekularstrahl aber einen Durchmesser von 3 mm besaß und die Probenoberfläche entsprechend "ausleuchtete", war die tatsächliche Auflösung des Laserdetektors wegen des geringen Abstandes zur Oberfläche etwas schlechter und betrug ungefähr 20° .

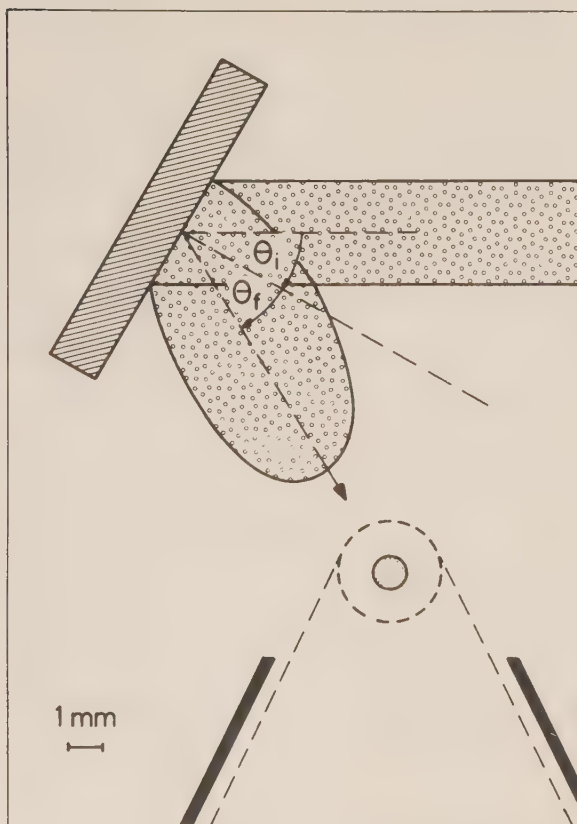


Abb. 18:

Meßgeometrie bei der Laserdiagnostik von an der Oberfläche gestreuten Molekülen. In dieser Konfiguration ist bei einer Drehung der Probe die Summe aus Einfallswinkel θ_i und Streuwinkel θ_f konstant und beträgt etwa 60° . Der gestrichelt gezeichnete Kreis symbolisiert einen horizontalen Schnitt durch das abgebildete Nachweisvolumen, der schattierte Kreis entspricht in etwa dem vom Laserstrahl durchsetzten Flächenelement in der Streuebene.

Die Moleküle wurden nach der Streuung stets an einem raumfesten Punkt analysiert (siehe Abb. 18); unterschiedliche Bereiche in der Winkelverteilung der gestreuten Teilchen ließen sich daher nur untersuchen, indem man durch Drehung der Probe um die senkrechte Achse den Einfallswinkel der Moleküle bezüglich der Oberflächennormalen änderte. Die Winkelsumme von Einfalls- und Streuwinkel blieb für den Nachweis also stets konstant.

Die Empfindlichkeitsgrenze beim zustandsselektiven Nachweis gestreuter NO-Moleküle ließ sich folgendermaßen abschätzen:

Grundlage war eine Messung, bei der in der Streukammer ein konstanter Partialdruck von NO-Molekülen herrschte, der einer Teilchendichte von rund 10^{10} cm^{-3} entsprach (siehe Kap. VI. 3. 2.). Da sich die Moleküle gemäß der Boltzmann-Statistik der Kammertemperatur auf die unterschiedlichen Rotations- und Feinstrukturniveaus verteilen, ließ sich den einzelnen Fluoreszenzintensitäten im Spektrum eine bestimmte Teilchendichte pro Rotationszustand zuordnen. Anschließend wurde bei evakuierter Streukammer, jedoch unter den gleichen apparativen Bedingungen wie vorher, ein Fluoreszenzspektrum gestreuter Teilchen aufgezeichnet. Mit Hilfe der zuvor erhaltenen Empfindlichkeitseichung und unter Annahme vergleichbarer Dopplerbreiten der molekularen Absorptionsprofile bei beiden Messungen konnte man die Dichte der im Streuexperiment pro Rotationszustand nachgewiesenen NO-Moleküle bestimmen.

Darüberhinaus ließ sich auch eine Minimaldichte ermitteln, bei der das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Nachweises schlechter sein mußte als 1:1. Die Nachweisgrenze lag im Fall der intensiven Linien des ($Q_{11}+P_{21}$)-Zweiges bei etwa 1×10^6 Molekülen pro cm^3 und pro Rotationszustand. Man hätte demnach im Restgas einen NO-Partialdruck von 5×10^{-10} mbar gerade noch nachweisen können. Da der Restgasdruck während der Streuexperimente etwa um den Faktor 2 kleiner war, konnte ein Einfluß der Restgasmoleküle auf das gemessene Rotationsverhalten vernachlässigt werden.

VI. 5. Fehlerbetrachtung

Für die Bestimmung der Besetzungsdichte aus Fluoreszenzintensitäten waren die entscheidenden Fehlerquellen zum einen die statistischen Schwankungen der Signale, zum anderen das verbliebene Untergrundrauschen, das sich den Signalen überlagerte. Eine Zahl von n Fluoreszenzphotonen, die man bei der Anregung eines Übergangs erhält, wird mit einer

Schwankung $\sqrt{n}$ nachgewiesen. Das Untergrundrauschen wurde im wesentlichen durch die Schwankung $\sqrt{N}$ der mittleren Zahl der detektierten Störlichtphotonen verursacht. Der relative Fehler bei der Intensitätsmessung einer Fluoreszenzlinie setzte sich daher wie folgt quadratisch aus den beiden einzelnen Schwankungswerten zusammen:

$$\Delta I/I = \sqrt{(n + N)/n}$$

Bei der Referenzzellenmessung war der relative Fehler klein im Vergleich zu der Streukammermessung. Daher läßt sich der relative Gesamtfehler der beschriebenen Meßmethode näherungsweise durch den relativen Fehler der Streukammermessung angeben. Zur Fehlerabschätzung einer durchschnittlichen Einzelmessung wurden Fluoreszenzlinien gestreuter Moleküle unter gleichen Bedingungen jeweils mehrmals hintereinander aufgezeichnet.

Die Intensitätsmessungen zeigten dabei Abweichungen vom Mittelwert, die relativen Fehlern von bis zu 80 % entsprachen. Bei Linien mit höheren Übergangswahrscheinlichkeiten war das Signal-zu-Rausch-Verhältnis besser und der relative Fehler deswegen kleiner. Die Bestimmtheit der Besetzungsdichte hing bei etwa gleichem Streulichtpegel fast ausschließlich von der Zahl der nachgewiesenen fluoreszierenden Moleküle ab. Verteilten sich die Moleküle auf viele Rotationszustände, so ließen sich bei der Induzierung mancher Übergänge oft nur wenige Fluoreszenzphotonen pro Laserpuls nachweisen; dies machte die Bestimmung der relativen Besetzungsdichte naturgemäß unsicherer als bei einer Konzentration der Moleküle auf nur wenige Rotationszustände.

Da zur Bestimmung einer Rotationstemperatur ein Fluoreszenzspektrum mit einer ganzen Reihe von Einzellinien ausgewertet wurde, fielen selbst drastische Schwankungen einzelner Werte bei der Ermittlung des Anstiegs der Regressionsgeraden kaum ins Gewicht (siehe auch Kap. VI. 2.).

Dadurch ergab sich natürlich für die Rotationstemperaturen eine erheblich kleinere Standardabweichung als die Ungenauigkeit der Besetzungsdichte eines einzelnen Rotationszustandes.

VII. Experimente, Meßergebnisse und Diskussion

VII. 1. Molekularstrahl

Bei den Experimenten wurden NO-Moleküle an Festkörperoberflächen gestreut. Die Untersuchungen erfolgten mit Hilfe eines kollimierten NO-Düsenstrahls. Um zur Abrundung der Messungen die kinetische Teilchenenergie bei der Expansion zu erhöhen, wurden die Moleküle mit Helium als Trägergas gemischt (geseedet). Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich mit der Diagnostik der verwendeten Teilchenstrahlen.

VII. 1. 1. Innere Energieverteilung im NO-Strahl

Aus den Fluoreszenzspektren ist ersichtlich, daß bei den Molekülen im

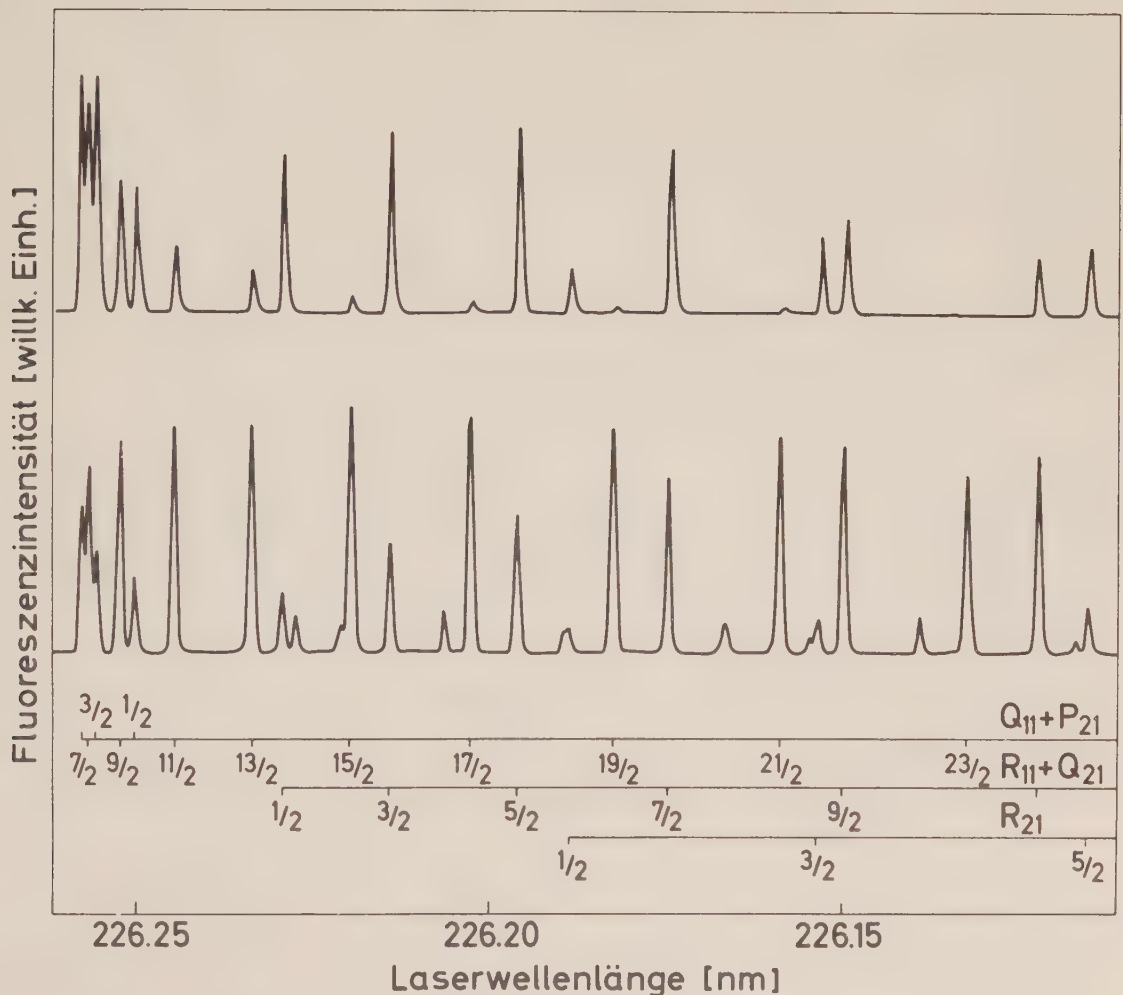


Abb. 19: Ausschnitt aus einem laserinduzierten Fluoreszenzspektrum von NO im Molekularstrahl, zum Vergleich darunter das entsprechende NO-Spektrum der Referenzzelle bei Raumtemperatur

Strahl zum einen überwiegend niedrige Rotationszustände besetzt sind, zum anderen im wesentlichen nur noch das niederenergetische $\Pi_{1/2}$ -Feinstrukturniveau vertreten ist. Abb. 19 zeigt ein typisches Fluoreszenzspektrum. Gegenüber dem Raumtemperaturverhalten von Molekülen in der Referenzzelle ist bei den Strahlmolekülen eine rasche Abnahme der Besetzung zu erkennen, wenn J'' größer wird als $5/2$. Die Verteilung der Besetzungsdichte läßt sich, wie man Abb. 20 entnehmen kann, in guter Näherung durch eine Boltzmann-Verteilung der Temperatur von 39 K beschreiben.

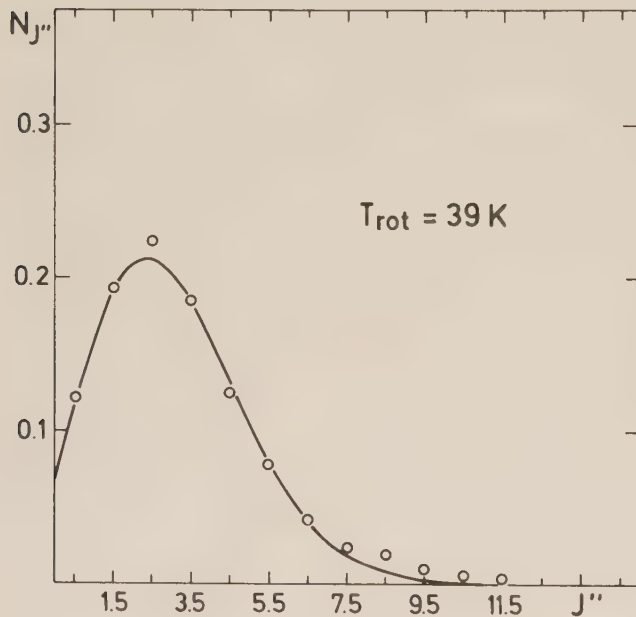


Abb. 20:

Anpassung einer Boltzmann-Verteilung an die im NO-Molekularstrahl gemessene Besetzungsdichteverteilung der NO-Moleküle im $\Pi_{1/2}$ -Grundzustand

Der am häufigsten vertretene Rotationszustand liegt bei $J'' = 5/2$ vor. Für Zustände mit einer inneren Energie von höher als etwa 100 cm^{-1} kann man jedoch ein Abweichen von der Boltzmann-Verteilung in Gestalt einer Überbesetzung beobachten. Diese Abweichung erscheint nicht dramatisch, da der Anteil der Teilchen, die der Statistik nicht folgen, verhältnismäßig klein ist. Für die überwiegende Zahl der Moleküle im Strahl läßt sich daher über die Rotationstemperatur eine mittlere Rotationsenergie $\langle E_{\text{rot}} \rangle = k_B T_{\text{rot}}$ angeben; man erhält etwa 27 cm^{-1} .

Zur Bestimmung einer mittleren Rotationsperiode der Teilchen im Strahl geht man von der Beziehung $\langle E_{\text{rot}} \rangle = 1/2 I \omega^2$ aus, wobei das molekulare Trägheitsmoment I durch $h/(8\pi^2 c B)$ gegeben ist /64/ (mit h = Planck'sche Konstante, c = Lichtgeschwindigkeit und B = Rotationskonstante). Im Mittel besitzen die NO-Moleküle im Strahl demnach eine Rotationsperiode $\tau_{\text{rot}} = 1/(2\pi\omega)$ von $2,5 \times 10^{-12} \text{ s}$.

VII. 1. 2. Bestimmung der kinetischen Energie der Strahlmoleküle

Mit Hilfe der Information über die innere Energie der NO-Moleküle im Strahl läßt sich eine Abschätzung über die übrigen Parameter der Teilchen machen. Man geht davon aus, daß bei der adiabatischen Düsenexpansion die molekularen Freiheitsgrade des Reservoirgases zugunsten einer gerichteten Bewegung der Strahlmoleküle weitgehend "ausfrieren", und stellt folgende Bilanzgleichung für die Energieerhaltung auf /68/:

$$\langle E_{\text{ges}} \rangle = \langle E_{\text{kin}} \rangle + \langle E_{\text{trans}} \rangle + \langle E_{\text{rot}} \rangle$$

Die Gesamtenergie $\langle E_{\text{ges}} \rangle$ ist dabei im wesentlichen die gesamte molare Enthalpie des Reservoirgases. Beim NO-Molekül addiert sich zur Enthalpie von $7/2 k_B T_O$ (etwa 715 cm^{-1} für eine Reservoirtemperatur T_O von 295 K) noch die Energie, die bei der elektronischen Relaxation der Feinstruktur frei wird (etwa 40 cm^{-1} bei 295 K).

Auf der rechten Seite der Gleichung findet man die energetischen Parameter der Teilchen im Strahl; die Vibrationsenergie und die elektronische Energie aufgrund der Besetzungsdichte im $\Pi_{3/2}$ -Feinstrukturniveau können vernachlässigt werden. Die mittlere Energie der Moleküle aufgrund ihrer Rotationsverteilung, $\langle E_{\text{rot}} \rangle$, konnte in den zuvor beschriebenen Messungen zu etwa 27 cm^{-1} bestimmt werden. Mit $\langle E_{\text{trans}} \rangle$ wird der Rest der ungerichteten Bewegungsenergie aus dem Reservoir bezeichnet, den die Moleküle im Strahl noch besitzen. Dies äußert sich in der Divergenz des Strahls und in der Breite der molekularen Geschwindigkeitsverteilung. In vergleichbaren Strahlanordnungen wurden an expandierten Stickstoffmolekülen für $\langle E_{\text{trans}} \rangle$ Werte von etwa 23 cm^{-1} gefunden /69/; dieser Wert wird bei der vorliegenden Energiebilanz für die NO-Moleküle übernommen.

Aus der Bilanzgleichung ergibt sich für die mittlere kinetische Energie $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ der NO-Moleküle in diesem Fall ein Wert von rund 700 cm^{-1} . Als mittlere Geschwindigkeit der Teilchen im Strahl erhalten wir damit $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{2 \langle E_{\text{kin}} \rangle / m} = 750 \text{ ms}^{-1}$. Dies ist ein weit höherer Wert, als ihn thermalisierte Moleküle im Reservoirgas besitzen; hier ist

$$\sqrt{\langle v_{\text{th}}^2 \rangle} = \sqrt{3 k_B T_O / m} = 495 \text{ ms}^{-1}.$$

Abb. 21 auf der nächsten Seite zeigt eine Abschätzung der Geschwindigkeitsverteilung der NO-Strahlmoleküle in Gegenüberstellung zu der Maxwell-Boltzmann'schen Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle im Reservoir. Die Strahlmoleküle besitzen eine vielfach schmalere Verteilung um ihre mittlere Geschwindigkeit; das Ausfrieren der inneren Freiheitsgrade zugunsten einer gerichteten Bewegung führt zu einer relativ hohen

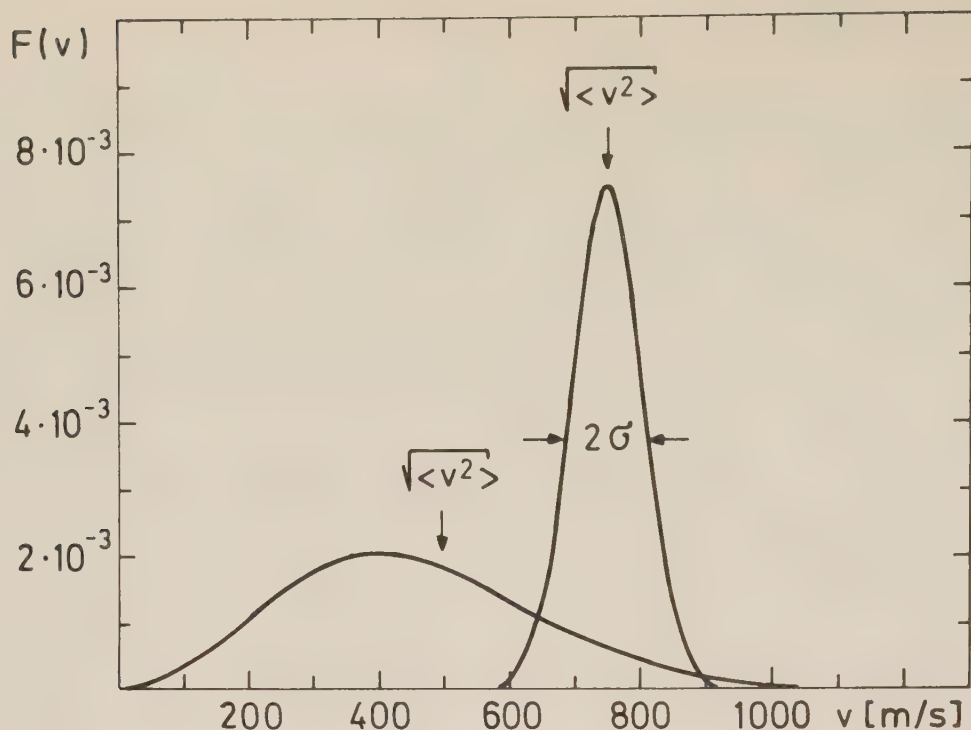


Abb. 21: Links unten: Maxwell-Boltzmann'sche Geschwindigkeitsverteilung von thermalisierten NO-Molekülen bei Raumtemperatur ($T = 295 \text{ K}$), nach der Formel $F(v) = 4\pi \sqrt{m/(2\pi k_B T)}^3 \cdot v^2 \cdot \exp\{-mv^2/(2k_B T)\}$. Als mittlere Geschwindigkeit erhält man $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = 495 \text{ ms}^{-1}$. Mitte: Geschwindigkeitsverteilung eines NO-Molekularstrahls für $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = v_0 = 750 \text{ ms}^{-1}$, nach der Formel $F(v) = 1/(\sqrt{2\pi} \cdot \sigma) \exp\{-(v - v_0)^2/2\sigma^2\}$. Für die Halbwertsbreite 2σ der Geschwindigkeitsverteilung wurde ein Wert von rund 107 ms^{-1} berechnet.

mittleren Geschwindigkeit.

VII. 1. 3. Innere Energieverteilung im geseedeten NO-Strahl

Abb. 22 zeigt ein typisches Fluoreszenzspektrum von NO-Strahlmolekülen, die im Mischungsverhältnis von 4 Teilen NO auf 17 Teile Helium expandiert wurden. Gegenüber dem "thermischen" NO-Strahl ist unter denselben Expansionsbedingungen eine stärkere Abkühlung der Rotation zu erkennen. Es ließen sich nur wenige Rotationszustände nachweisen; dies geschah ausschließlich im $\Pi_{1/2}$ -Feinstrukturniveau, da für eine Diagnose des $\Pi_{3/2}$ -Zustandes die Besetzungsdichte zu gering war. Die ersten fünf Rotationszustände im $\Pi_{1/2}$ -Niveau lassen sich durch eine Boltzmann-Verteilung

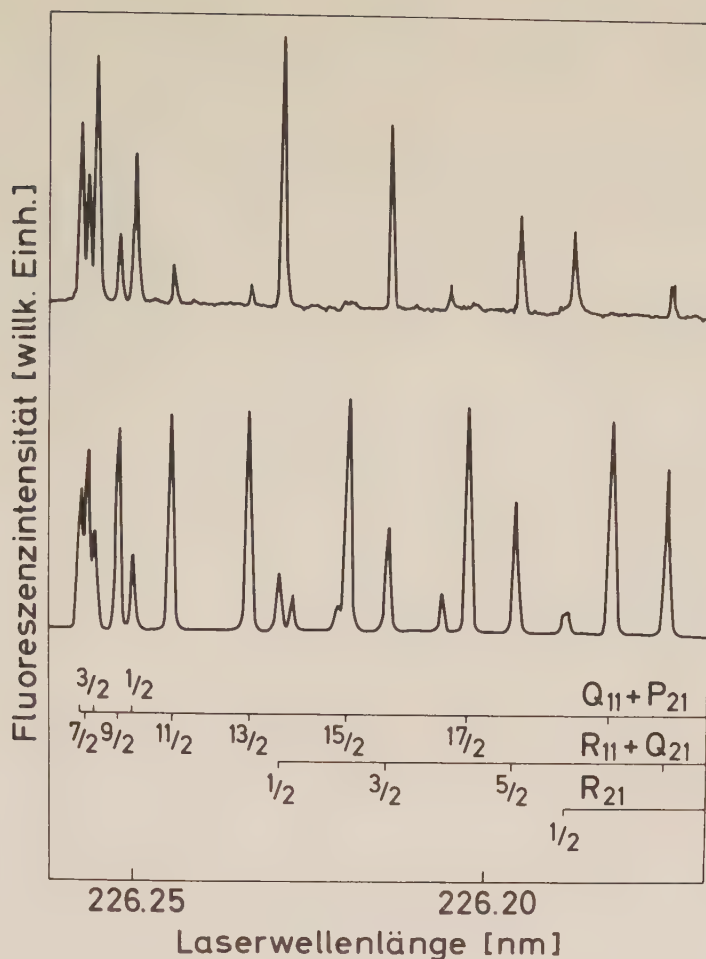


Abb. 22: Ausschnitt aus einem laserinduzierten Fluoreszenzspektrum von NO im geseedeten Molekularstrahl, zum Vergleich darunter das entsprechende NO-Spektrum der Referenzzelle bei Raumtemperatur

mit einer Rotationstemperatur von 20 K beschreiben (siehe Abb. 23); die größte Besetzungsdichte findet man bei $J'' = 3/2$. Genau wie beim ungeseedeten NO-Strahl treten für höhere Rotationszustände Abweichungen von der Boltzmann-Statistik auf; auch in diesem Fall ist dabei nur ein Bruchteil von weniger als einem Prozent aller Teilchen beteiligt. Die mittlere Rotationsenergie der Moleküle ist im geseedeten Strahl mit etwa 14 cm^{-1} ungefähr halb so groß wie beim ungeseedeten Strahl. Die mittlere Rotationsperiode der "schnellen" NO-Moleküle ist demnach etwas länger; man errechnet für sie einen Wert von etwa $3,5 \times 10^{-12} \text{ s}$.

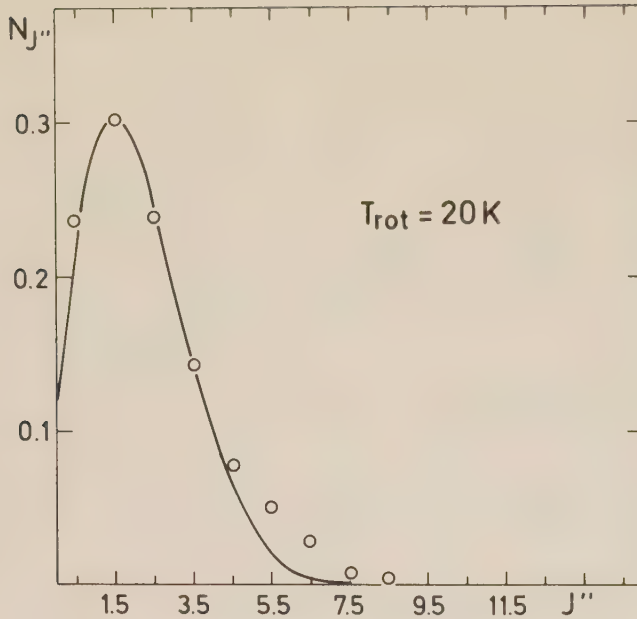


Abb. 23:

Anpassung einer Boltzmann-Verteilung an die im geseedeten NO-Molekularstrahl gemessene Besetzungsdichteverteilung der NO-Moleküle im $\Pi_{1/2}$ -Grundzustand

VII. 1. 4. Abschätzung der kinetischen Energie der Moleküle im geseedeten Strahl

Beim Seedevorgang läßt man die NO-Moleküle gemeinsam mit Helium-Atomen expandieren. Die Helium-Atome erhalten bei der Expansion zwar eine etwas kleinere kinetische Energie als die Moleküle, da ihre molare Enthalpie gegenüber dem Wert von $7/2 k_B T$ der NO-Moleküle nur $5/2 k_B T$ beträgt. Aufgrund ihrer kleineren Masse besitzen sie aber eine weit höhere Geschwindigkeit. Beim Expansionsvorgang übertragen sie durch Stöße in der Expansionsdüse den langsameren Molekülen einen Teil ihrer gerichteten kinetischen Energie. Je nach Mischungsverhältnis können die Moleküle dabei bis annähernd an die Geschwindigkeit der Helium-Atome (etwa 1740 ms^{-1}) beschleunigt werden. Die Geschwindigkeit der NO-Moleküle im gewählten NO/He-Mischungsverhältnis läßt sich näherungsweise mit Hilfe der folgenden Beziehung berechnen /70/:

$$\langle v \rangle = \sqrt{2 \langle C_p \rangle T_0 / \langle m \rangle} \cdot \sqrt{1 - T/T_0}$$

$\langle m \rangle$ und $\langle C_p \rangle$ sind das mittlere Molekulargewicht und die mittlere Wärmekapazität des expandierten Gasgemisches, T_0 die Reservoirtemperatur und T die Translationstemperatur der Moleküle.

Bei einer Mischung von 4 Teilen NO und 17 Teilen Helium beträgt die mittlere Wärmekapazität $\langle C_p \rangle = (4/21)(7/2)k_B + (17/21)(5/2)k_B$ und das mittlere Molekulargewicht $\langle m \rangle = \{(4/21) \cdot 30 + (17/21) \cdot 4\} \text{ g/Mol}$.

Verwendet man als Translationstemperatur der Moleküle in der Mischung den Wert, den man für die Teilchen im ungeseedeten NO-Strahl angenommen hatte ($T \approx 13$ K), so errechnet sich bei einer Reservoirtemperatur T_0 von 295 K als mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ der NO-Moleküle im Helium-Trägergas ein Wert von rund 1200 ms^{-1} und eine mittlere kinetische Energie $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ von rund 1800 cm^{-1} .

Im Vergleich zu den NO-Molekülen im ungeseedeten Strahl besitzen die "schnelleren" Teilchen also eine etwa um den Faktor 2,6 höhere mittlere kinetische Energie.

VII. 1. 5. Diskussion der Meßergebnisse

Die Messungen der inneren Energieverteilung der expandierten NO-Moleküle zeigen, daß die Besetzung der molekularen Rotation und Feinstruktur abgekühlt ist; in der Mischung mit Helium als Trägergas ist unter den gleichen Expansionsbedingungen wie bei reinem NO-Gas eine insgesamt wirkungsvollere Kühlung zu beobachten.

Der Abkühlvorgang der inneren Energieverteilung in überschallschnellen Molekularstrahlen wird seit langem diskutiert /73/; die Relaxation der molekularen Freiheitsgrade zugunsten einer gerichteten Bewegung längs der Strahlachse beruht auf Stoßprozessen der Teilchen im Bereich der Expansionsdüse. Da sich die Besetzungsdichte abgekühlter Moleküle auf wenige innere Niveaus konzentriert, ist die Methode der Düsenexpansion von großer Bedeutung für die Molekülspektroskopie /74/.

Die stärkere Kühlung der inneren Freiheitsgrade der NO-Moleküle bei der Expansion im Helium-Trägergas läßt sich auf zwei unterschiedliche Mechanismen zurückführen. Zum einen findet bei den Kollisionen der Moleküle mit Helium eine direkte Umwandlung innerer Energie in Translationsenergie des atomaren Stoßpartners statt (R-T-Prozeß). Bei Stößen der NO-Moleküle untereinander hingegen kann es - sogar mit größerem Wirkungsquerschnitt - auch zum bloßen Übertrag von innerer Energie kommen (R-R-Prozeß). Eine effiziente Relaxation der Freiheitsgrade erfolgt jedoch überwiegend durch Umwandlung der inneren Energie in Translationsenergie; das heißt, in der verwendeten Helium-Mischung sind die R-T-Prozesse dominant - ganz im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Expansion des reinen NO-Gases. Außerdem ist für NO-Moleküle, die im Trägergas expandieren, die Wahrscheinlichkeit der Kondensation ungleich geringer als bei reinem NO. Bei der Expansion von reinem NO gebildete Dimere

können ihre Formationsenergie freisetzen und dadurch die inneren Freiheitsgrade wieder "aufheizen" /75/, was einer effizienten Relaxation entgegenwirkt.

Bemerkenswert an der inneren Energieverteilung der Strahlmoleküle ist die Abweichung der Besetzungsdichte von einem Boltzmann-Gleichgewicht. Zwar ist der Bruchteil der Teilchen, die der Boltzmann-Statistik nicht folgen, klein gegen die Gesamtheit, aber die mittlere innere Energie dieser Moleküle ist überdurchschnittlich hoch.

In nur wenigen Fällen wurde dieser Effekt bislang an zweiatomigen Molekülen im Detail studiert. Information über die Rotationsverteilung in einem stationär betriebenen Molekularstrahl liegt erst für N_2 /76/, Na_2 /77, 78/, J_2 /66/ und CO /79/ vor. Es wurden ebenfalls Nichtgleichgewichtsverhältnisse in der Besetzungsdichteverteilung der inneren Energiezustände beobachtet. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung expandierter NO-Moleküle sind damit im wesentlichen in Übereinstimmung, wobei NO wegen seiner Feinstruktur eine besondere Stellung einnimmt. Zur Erklärung der gefundenen Verteilungen bieten sich in den letzten Jahren entwickelte Modelle für den Mechanismus der Rotationsrelaxation an. Die Rotationsenergieniveaus zweiatomiger Moleküle besitzen nicht äquidistante Energieabstände, die mit der Rotationsquantenzahl anwachsen. Bei Stoßvorgängen können, abhängig vom Anfangszustand der Moleküle beim Kontakt mit dem Stoßpartner, unterschiedliche gequantelte Werte von Drehimpuls und Rotationsenergie übertragen werden. Für die Größe des Rotationsenergieübertrags besteht prinzipiell keine Einschränkung, ganz offensichtlich jedoch existiert eine Abhängigkeit der Relaxationsrate für einen Rotationsübergang vom Drehimpulszustand des Moleküls vor und nach dem Stoß. Daher haben sich zur Beschreibung rotationsinelastischer Stoßprozesse zweiatomiger Moleküle mit unterschiedlichen atomaren und molekularen Stoßpartnern Modelle durchgesetzt, bei denen die Relaxationsraten, je nach Skalierungsgesetz, mit wachsendem Drehimpuls- oder Energieübertrag abnehmen /80 - 83/. Beide Mechanismen haben für Expansionsvorgänge zur Folge, daß Moleküle in hohen Drehimpulszuständen im Mittel mehr Stöße benötigen, um beim Abkühlvorgang der inneren Freiheitsgrade ihre Rotationsenergie abzugeben.

Da bei den untersuchten Expansionsvorgängen nach einer endlichen Entfernung von der Düse ein stoßfreies Regime erreicht wird, friert die Besetzungsdichte der inneren Energiezustände in einer Nichtgleichgewichtsverteilung ein, die durch eine Überbesetzung hoher Drehimpulszustände

gegenüber einer Boltzmann-Verteilung niedriger Drehimpulszustände gekennzeichnet ist.

Auf der Grundlage derart modellierter Relaxationsraten ist schließlich eine Beschreibung der Besetzungsdichtenumverteilung möglich, die die Moleküle in ihren Rotationszuständen längs der Strömungslinie der Expansion erfahren; Rechnungen dieser Art wurden mit Hilfe des Formalismus der Master-Gleichung durchgeführt /84, 85/.

Der Relaxationsvorgang bei der Expansion von NO umfaßt zusätzlich zur Rotationskühlung auch die Feinstrukturrelaxation. Dies ist für die Moleküle mit einer Umorientierung des Elektronenspins verbunden und führt im Fall der beschriebenen überschallschnellen Expansion zur Präparation von Molekülen fast ausschließlich im $\Pi_{1/2}$ -Feinstrukturniveau.

SUDBØ und LOY haben am NO-Molekül die Stoßrelaxation von Rotation und Feinstruktur untersucht /86/. Sie beobachteten, daß die Relaxationsraten für beide Prozesse etwa gleich groß sind, wenn der Rotationsenergieübertrag mit dem energetischen Abstand der Feinstrukturniveaus vergleichbar wird. Außerdem konnte gezeigt werden, daß die Raten für die Rotationsrelaxation mit wachsendem Drehimpulsübertrag abnehmen.

Diese Ergebnisse unterstützen die Argumente zur Erklärung der beobachteten Effekte im NO-Düsenstrahl. Die außergewöhnlichen elektronischen Eigenschaften von NO prädestinieren es als Sondenmolekül zur weiteren Untersuchung von Expansionsvorgängen, die sich bei Verwendung gepulster Düsenquellen abspielen /87, 88/.

VII. 2. Streuexperimente

VII. 2. 1. Streuung an einer Graphitoberfläche

VII. 2. 1. 1. Streuung am Graphitkristall

Die Streuexperimente an Graphit wurden bei Oberflächentemperaturen zwischen 130 K und 780 K durchgeführt; in diesem Temperaturbereich konnte eine Oxidbildung auf der Oberfläche vermieden werden und es waren keine adsorbierten Gaspartikel nachweisbar. Modulierte man den Molekularstrahl und beobachtete die zeitlich aufgelösten Pulse nach der Streuung, so ließ sich in der Signalform der gestreuten Teilchen keine Änderung gegenüber der des modulierten einfallenden Strahls feststellen. Die Verweilzeit der NO-Moleküle auf der Graphitoberfläche lag daher selbst im Fall der niedrigsten Proben temperatur außerhalb der Nachweisgrenze der Modulationsmethode und war somit kürzer als 2×10^{-5} s. Daraus läßt sich unter Annahme eines Haftfaktors von 1 eine obere Grenze für die mittlere Bedeckung der Graphitoberfläche abschätzen: es ergibt sich ein Wert von weniger als 2×10^{-6} Monolagen NO. Man kann daher davon ausgehen, daß die Wechselwirkung der einfallenden NO-Moleküle praktisch ausschließlich mit Kohlenstoffatomen erfolgt.

Abb. 24 zeigt Beispiele von Winkelverteilungen der gestreuten Moleküle bei Einfallswinkeln von 30 und 60 Grad und für verschiedene Temperaturen der Probe. Man erkennt jeweils einen Anteil von Teilchen, die ungefähr in spekulare Richtung gestreut werden, und einen Anteil diffus gestreuter Teilchen. Die Halbwertsbreite des spekularen Streuanteils beträgt etwa 40 Grad und ist unabhängig vom Einfalls- und vom Streuwinkel. Die Meßpunkte der Winkelverteilungen entsprechen den Signalen des Massenspektrometers und enthalten eine Information über die Teilchendichte in der Streuebene. Um eine Aussage über den Teilchenfluß machen zu können, müßte man jeweils die Geschwindigkeit der Teilchen mit berücksichtigen. Da die Geschwindigkeit der gestreuten Moleküle im vorliegenden Experiment nicht gemessen werden konnte, ließ sich eine direkte Flußkorrektur /71, 72/ nicht vornehmen.

Qualitativ läßt sich das Streuverhalten der NO-Moleküle jedoch folgendermaßen beschreiben: Bei einer niedrigen Oberflächentemperatur tritt überwiegend diffuse Streuung auf. Erhöht man die Temperatur der Graphitprobe, so nimmt der Anteil spekulär gestreuter Moleküle auf Kosten des

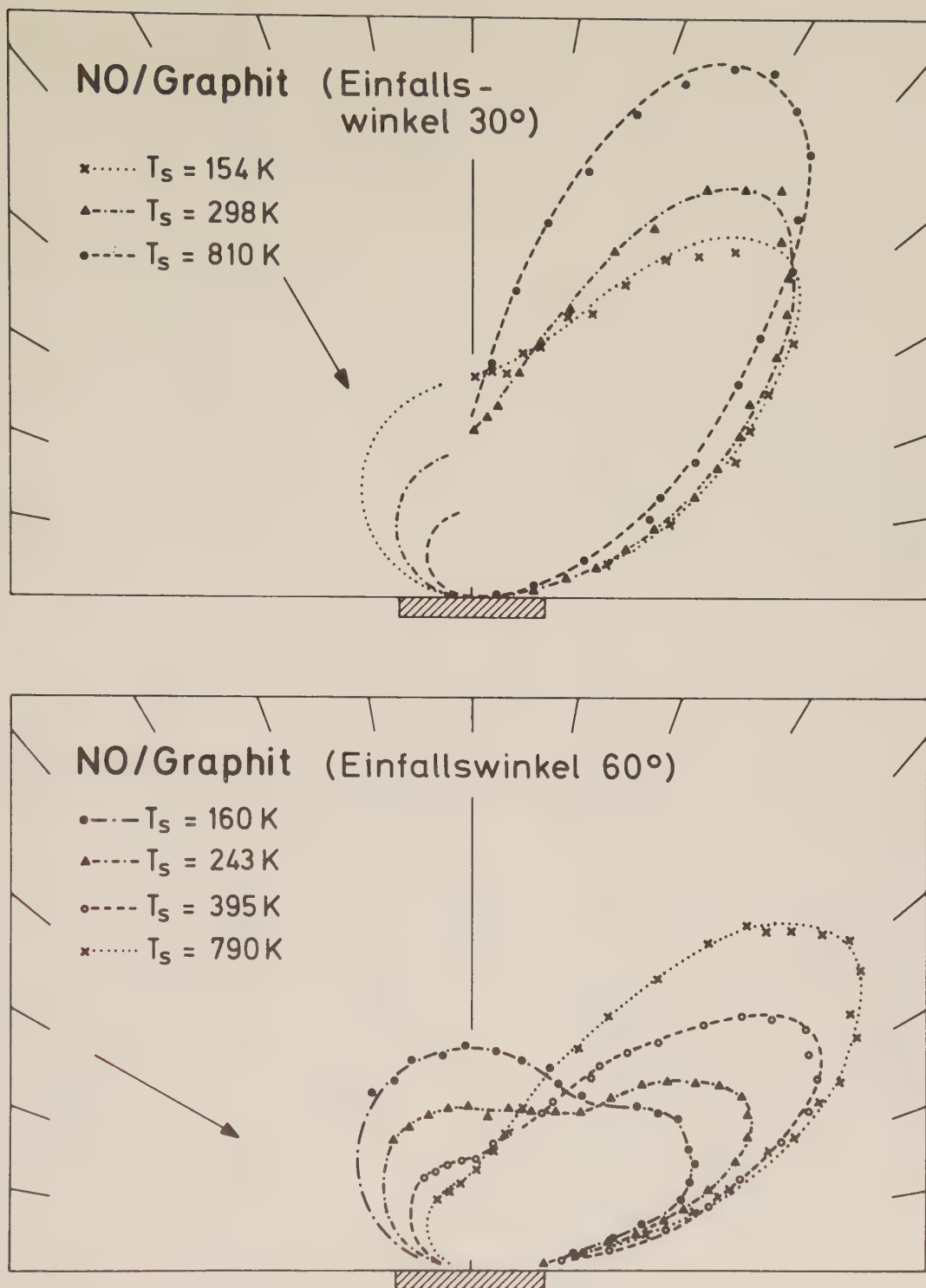


Abb. 24: Winkelverteilung von NO-Molekülen nach der Streuung an einer Pyrographitoberfläche bei unterschiedlicher Temperatur und für einen Einfallswinkel von 30 Grad (oberes Bild) und 60 Grad (unteres Bild).

diffusen Anteils zu. Das Maximum des spekularen Streuanteils verschiebt sich dabei in Richtung der Oberflächennormalen. Bei einer Temperatur oberhalb von etwa 450 K ändert sich die Gestalt der Winkelverteilungen nicht mehr; es dominiert dann der Anteil der spekulär gestreuten Moleküle gegenüber dem diffusen Restanteil.

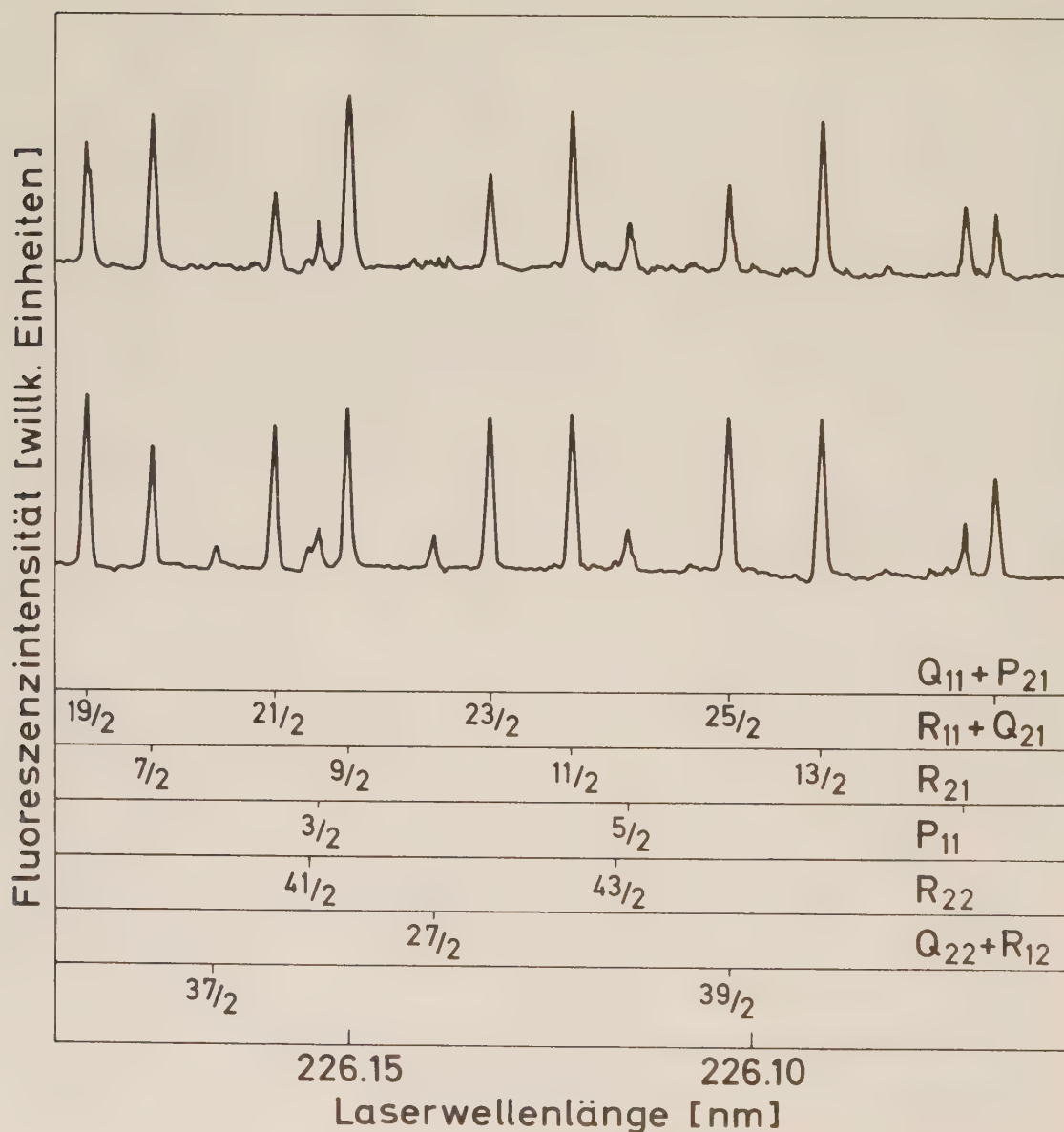


Abb. 25: Ausschnitt aus einem laserinduzierten Fluoreszenzspektrum von NO-Molekülen (kinetische Eingangsenergie etwa 700 cm^{-1}) nach der Streuung an einer Pyrographitoberfläche mit einer Temperatur von 193 K, darunter das entsprechende NO-Spektrum der Referenzzelle. Die Besetzungsdichte der gestreuten Teilchen wurde nach der in Kap. VI. 2 beschriebenen Methode ermittelt.

Es stellte sich nun die Aufgabe, zum einen die innere Energieverteilung der gestreuten Moleküle zu bestimmen und zum anderen zu untersuchen, ob spekulär und diffus gestreute Moleküle ein unterschiedliches Verhalten in Rotation und Feinstruktur aufweisen.

Abb. 25 zeigt ein typisches Fluoreszenzspektrum gestreuter Moleküle. Man erkennt, daß die Moleküle nach dem Oberflächenkontakt im Mittel eine weit höhere innere Energie besitzen als im Molekularstrahl, wo nur niedrige Rotationszustände besetzt sind. Bei der Untersuchung der gestreuten Teilchen wurden Zustände mit einer inneren Energie von bis zu 1100 cm^{-1} nachgewiesen; für eine Diagnose höherenergetischer Niveaus war das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der zugehörigen Fluoreszenzlinien zu niedrig, um noch eine zuverlässige Aussage über die Besetzungsdichte zu ermöglichen.

In Abb. 26 ist repräsentativ eine typische Auswertung eines Fluoreszenzspektrums gestreuter Teilchen gezeigt. Man erkennt, daß alle Meßwerte

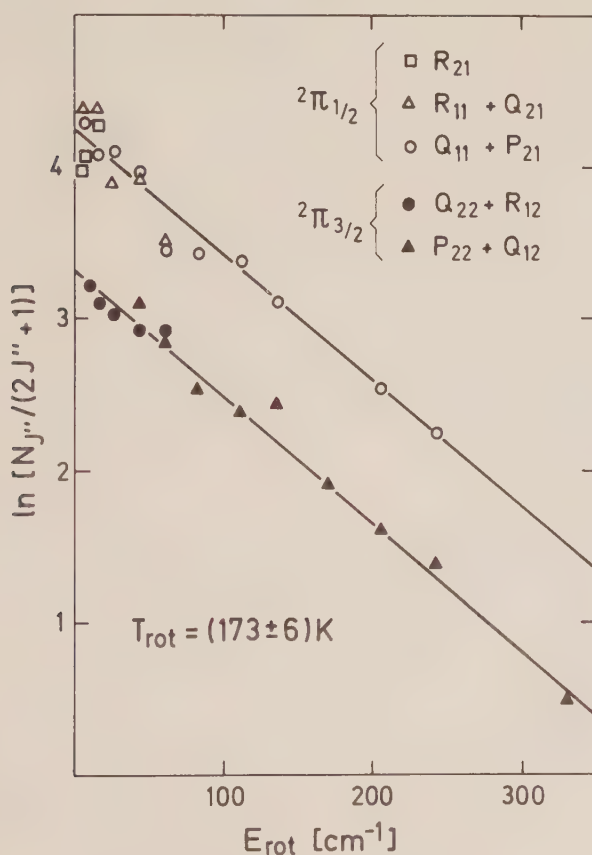


Abb. 26:

Besetzungsdichte-Verteilung für die Rotationszustände im $\Pi_{1/2}^-$ und im $\Pi_{3/2}^-$ -Zustand von NO-Molekülen nach der Streuung an einer Pyrographitoberfläche bei 170 K. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer an die Meßpunkte angepaßten Boltzmann-Verteilung. Die unterschiedlichen Symbole kennzeichnen die Besetzungsdichte-Information aus der Auswertung von Linien der unterschiedlichen Rotationszweige.

der Besetzungsdichte von Rotationszuständen im $\Pi_{1/2}^-$ und im $\Pi_{3/2}^-$ -Feinstrukturniveau sich durch eine Boltzmann-Verteilung mit einer einheitlichen Rotationstemperatur beschreiben lassen. Der senkrechte Abstand

zwischen den beiden eingezeichneten Regressionsgeraden gibt das Verhältnis der gesamten Besetzung in beiden Feinstrukturturniveaus an; dieses Besetzungsverhältnis ist durch dieselbe Temperatur charakterisiert wie die Besetzungsdichteverteilung der einzelnen Rotationszustände untereinander.

Bei allen im folgenden beschriebenen Untersuchungen gestreuter NO-Moleküle ließ sich jeweils ein derartiges die Rotation und Feinstruktur umfassendes Gleichgewicht beobachten. Systematische Abweichungen der Besetzungsdichte von einer Boltzmann-Verteilung ("Rotationsregenbogen") konnten nicht festgestellt werden. Eine gezielte Suche nach einer von der Theorie von NICHOLS und WEARE /29/ vorhergesagten Abweichung bei niedrigen Rotationszuständen blieb bei den Streuexperimenten an Graphit ergebnislos und unterstrich die Gültigkeit der Gleichgewichtsverteilung.

Eine vergleichende Analyse der verschiedenen Rotationszweige ließ ferner den Schluß zu, daß bei den einzelnen Rotationszuständen der gestreuten Moleküle beide Λ -Dublett Komponenten e und f gleich besetzt sind. Es wurde darüber hinaus untersucht, ob die Ergebnisse von der Polarisation des Laserlichts abhängig sind. Während der meisten Messungen schloß der Polarisationsvektor des Laserlichts mit der Oberflächennormalen einen Winkel von etwa 30 Grad ein. Dieser Winkel änderte sich auf 60 Grad, wenn man die Polarisation des Laserlichts um 90 Grad drehte. Es ließ sich jedoch kein diesbezüglicher Einfluß auf die Ergebnisse feststellen. Dies ist ein Indiz für eine isotrope Orientierung der molekularen Drehimpulse nach dem Oberflächenkontakt.

Um den Einfluß des Festkörperwärmebades auf die innere Energieverteilung der gestreuten NO-Moleküle zu untersuchen, wurde eine Reihe laserinduzierter Fluoreszenzmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur der Probe vorgenommen. Ob für spekulär und diffus gestreute Teilchen eine unterschiedliche Rotationstemperatur existiert, wurde in zwei Meßpositionen überprüft. Einmal wurde als Einfallswinkel der Teilchen zur Oberflächennormalen der Wert von 30 Grad gewählt; in diesem Fall wurden überwiegend spekulär gestreute Moleküle vom Laser abgetastet. Bei Messungen mit einem Einfallswinkel von 60 Grad hingegen wurden hauptsächlich diffus gestreute Moleküle nachgewiesen, die die Probe in Richtung der Oberflächennormalen verließen.

Die Ergebnisse sind in Abb. 27 gezeigt; jeder einzelne Wert wurde durch Anpassung einer Boltzmann-Verteilung an die gemessene Besetzungsdichte

der abgetasteten Rotationszustände erhalten. Die Fehlerbalken geben die einfache Standardabweichung für die Gleichgewichtstemperatur T_{rot} an.

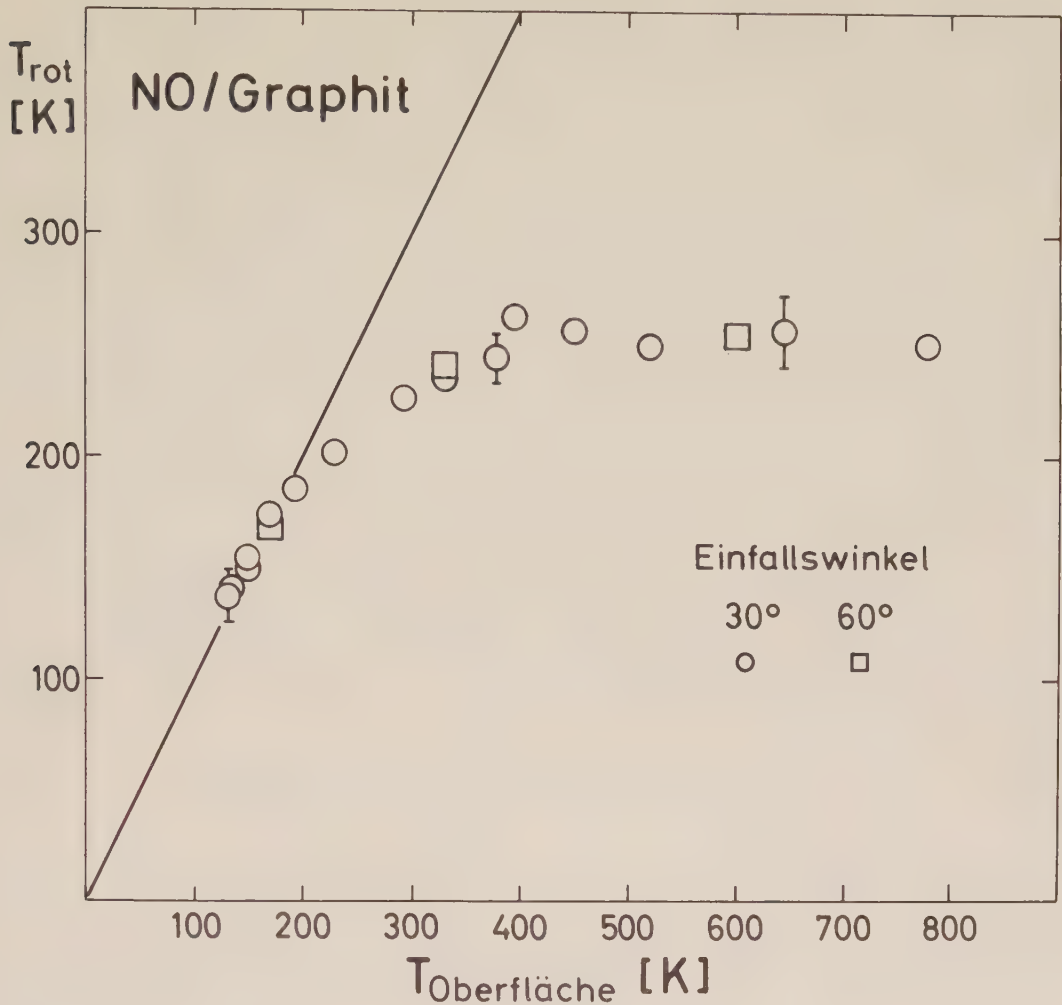


Abb. 27: Meßwerte für die Rotationstemperatur von an einer Pyrographitoberfläche gestreuten NO-Molekülen in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur und für unterschiedliche Einfallswinkel der Teilchen. Die durchgezogene Linie kennzeichnet eine völlige Anpassung des Rotationsfreiheitsgrades an die Temperatur der Oberfläche.

Man erkennt, daß im Bereich niedriger Oberflächentemperatur die Meßwerte auf der eingezeichneten Geraden liegen, die eine völlige Anpassung der inneren Energieverteilung an das Wärmebad der Probe kennzeichnet; bis aufwärts zu etwa 170 K entspricht die Rotationstemperatur jeweils der

Oberflächentemperatur. Geht man zu einer höheren Proben­temperatur über, so weichen die experimentellen Werte für T_{rot} in zunehmendem Maße von der Geraden der vollständigen Anpassung ab; das Verhältnis zwischen Rotations- und Oberflächentemperatur wird kleiner. Oberhalb einer Proben­temperatur von ungefähr 400 K schließlich sind die Meßwerte für T_{rot} um einen Grenzwert von rund 250 K angeordnet und somit unabhängig von der Proben­temperatur.

Die meisten der Meßpunkte wurden für einen Einfallswinkel von 30° erhalten (Kreise) und zeigen die Rotationstemperatur überwiegend spekulär gestreuter Moleküle. Drei Messungen wurden bei einem Einfallswinkel von 60° Grad vorgenommen (Quadrate); sie liefern Information über die innere Energieverteilung diffus gestreuter Partikel. Für beide experimentelle Konfigurationen zeigt sich die gleiche Abhängigkeit der Meßwerte von der Proben­temperatur. Man muß dabei jedoch in Betracht ziehen, daß die Moleküle in den beiden experimentellen Anordnungen jeweils eine unterschiedliche Normalkomponente ihrer kinetischen Energie bezüglich der Oberflächen­normalen besitzen. Bei einem Einfallswinkel von 30° beträgt sie drei Viertel der gesamten kinetischen Energie (525 cm^{-1}), bei 60° hingegen nur ein Viertel (175 cm^{-1}).

VII. 2. 1. 2. Streuung am graphitisierten Platinkristall

Die im folgenden beschriebenen Streuexperimente wurden an einer graphitisierten Platin(111)-Oberfläche durchgeführt. Es sollte hier - in Ergänzung der Beobachtungen an Pyrographit - die Abhängigkeit des Streuverhaltens der NO-Moleküle von ihrer kinetischen Eingangsenergie untersucht werden.

Die Platin-Oberfläche ließ sich im Ultrahochvakuum graphitieren, indem man bei einer Proben­temperatur von etwa 800 K einen Äthylen-Molekularstrahl auf sie auftreffen ließ. Äthylen(C_2H_4)-Moleküle erfahren an Platin eine katalytische Zersetzung; dabei wird Wasserstoff desorbiert und es bildet sich eine Kohlenstoffschicht aus. Die Äthylendosierung wurde so lange fortgesetzt, bis keine thermische Desorption von Wasserstoff mehr nachweisbar war und die Probenoberfläche ihre katalytische Aktivität durch die Kohlenstoffbelegung vollständig eingebüßt hatte.

Die Eigenschaften einer auf diese Art erzeugten Bedeckung auf einer Pt(111)-Oberfläche sind von LANG /89/ untersucht worden. Seinen Ergebnissen zufolge besteht die erhaltene Schicht aus ungefähr drei Lagen von

Kohlenstoffatomen, mit einer ähnlichen Anordnung wie in der Basalfläche von Graphit.

Die Winkelverteilungen der NO-Moleküle, die an der graphitierten Platin-oberfläche gestreut wurden, wiesen allerdings nur eine qualitative Über-einstimmung mit den am Pyrographitkristall erhaltenen Ergebnissen auf.

Im untersuchten Probentemperaturbereich oberhalb von 350 K zeigte sich zwar ebenfalls ein keulenförmiger Anteil in annähernd spekulare Richtung gestreuter Moleküle, überlagert von einem diffusen Anteil (siehe Abb. 28),

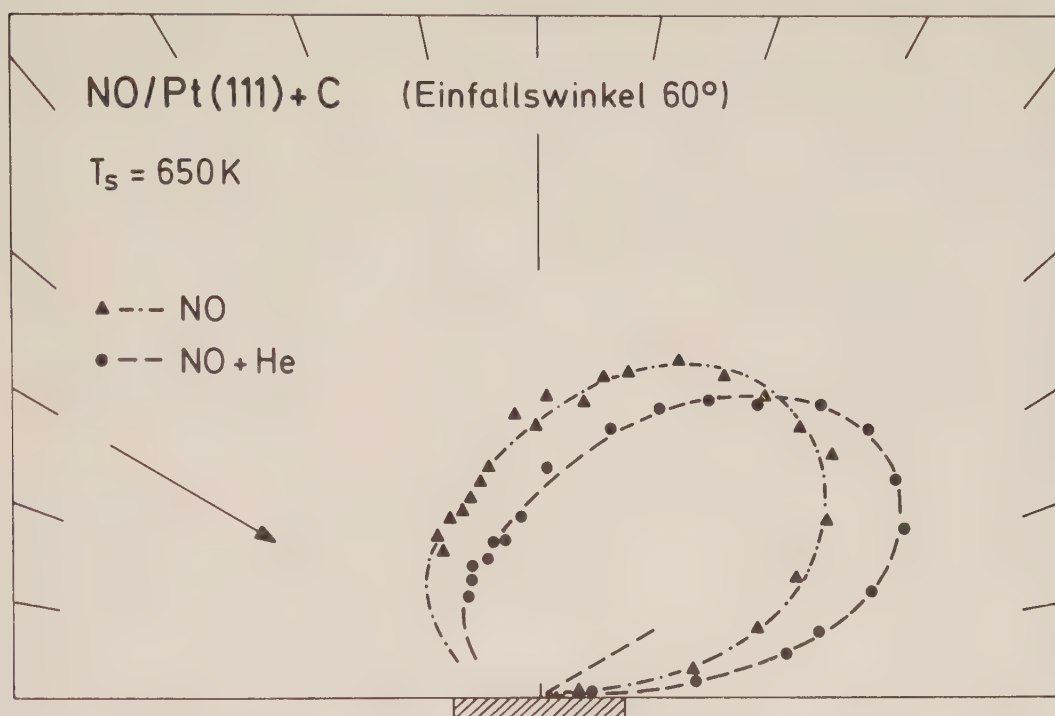


Abb. 28: Winkelverteilungen von NO-Molekülen unterschiedlicher kineti-scher Eingangsenergie (NO: rund 700 cm^{-1} , NO+He: rund 1800 cm^{-1}) nach der Streuung an einer graphitierten Pt(111)-Oberfläche bei 650 K. Die beiden Verteilungen sind zueinander nicht normiert.

der relative Teilchenfluß im keulenförmigen Anteil war jedoch nur etwa halb so groß wie an Graphit und stärker verbreitert. Mit Hilfe von He-liumstreuung ließ sich feststellen, daß dies im wesentlichen auf eine höhere Rauigkeit der graphitierten Platinoberfläche zurückzuführen war. Dies rührt offenbar von einem unregelmäßigen Aufwachsen der Kohlenstoff-schichten her, möglicherweise bedingt durch die mit 5 % verhältnismäßig

hohe Stufenkonzentration der "Platinunterlage".

Streute man die "schnelleren" Moleküle des geseedeten Strahls an der Fläche, so war im Vergleich zum Streuverhalten der Teilchen des unge-seedeten NO-Strahls qualitativ eine höhere Spekularität, das heißt, ein kleinerer diffuser Streuanteil zu beobachten.

Zur Diagnose mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz wurden zunächst die Moleküle des NO-Strahls mit einer kinetischen Teilchenenergie von rund 700 cm^{-1} bei drei unterschiedlichen Probertemperaturen (345 K, 545 K und 650 K) an der graphitierten Fläche gestreut. Um die innere Energieverteilung spekular gestreuter Teilchen abzutasten, wurde jeweils ein Einfallswinkel von 30° gewählt. In allen drei Fällen ließ sich aus den gemessenen Verteilungen eine Rotationstemperatur von rund 250 K ermitteln; diesen "Grenzwert" hatte man auch bei den Streu-

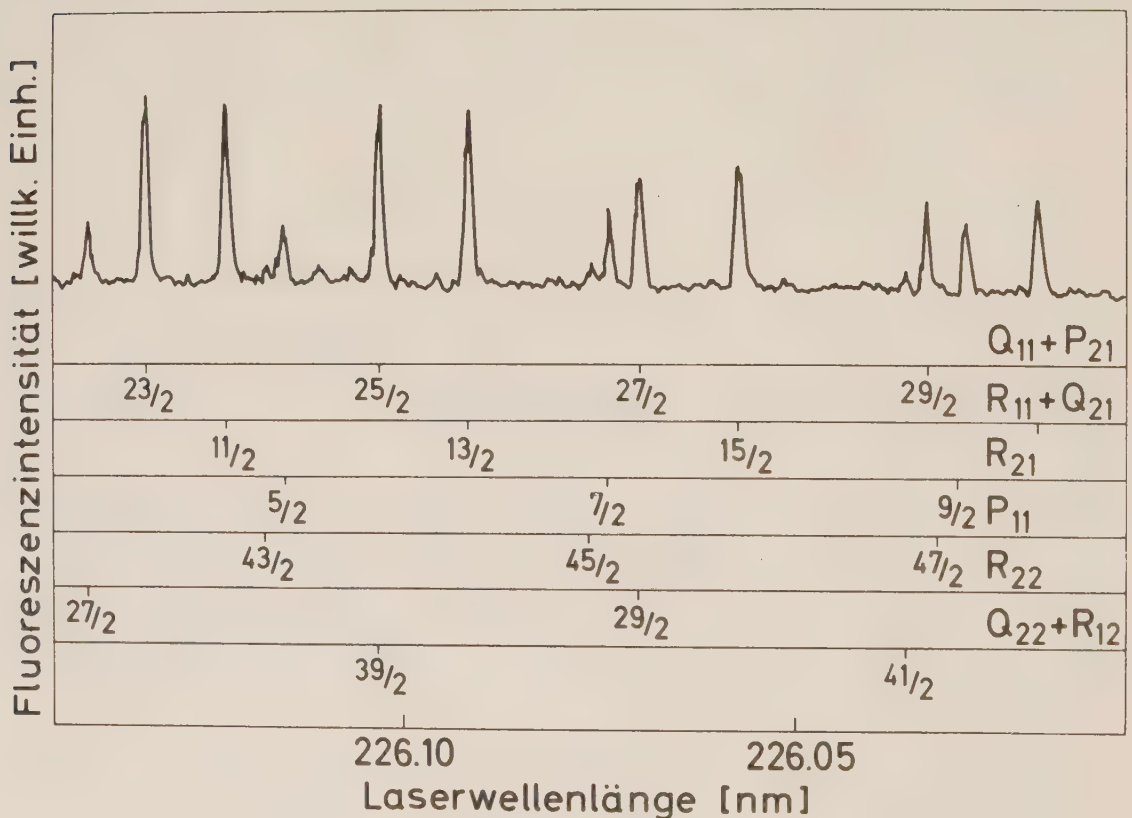


Abb. 29: Ausschnitt aus einem laserinduzierten Fluoreszenzspektrum von NO-Molekülen (kinetische Eingangsenergie etwa 1800 cm^{-1}) nach der Streuung an einer graphitierten Platin(111)-Oberfläche bei einer Temperatur von 450 K.

experimenten am Pyrographitkristall erhalten. Die unterschiedliche Oberflächenrauigkeit der beiden verwendeten Proben spielt demnach im Hinblick auf die innere Energieverteilung der gestreuten Moleküle eine untergeordnete Rolle. Durch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse an zwei unterschiedlichen Proben war darüber hinaus sichergestellt, daß die Rotationstemperatur der an Graphit gestreuten NO-Moleküle im untersuchten Bereich ($T_g > 345$ K) unabhängig ist von der Temperatur der Probe.

Die entsprechende Untersuchung der Streuung von NO-Molekülen mit einer kinetischen Eingangsenergie von etwa 1800 cm^{-1} wurde deshalb bei nur zwei Werten der Probentemperatur durchgeführt, nämlich bei 450 K und bei 650 K; dies sollte ausreichen, um eine Aussage über die Energieabhängigkeit zu ermöglichen. Um Information über die innere Energieverteilung vorzugsweise spekulär gestreuter Teilchen zu erhalten, wurde ein Einfallswinkel von 30° gewählt. Zusätzlich dazu wurde zur Abtastung von Teilchen aus dem diffusen Anteil eine Messung bei 450 K und einem Ein-

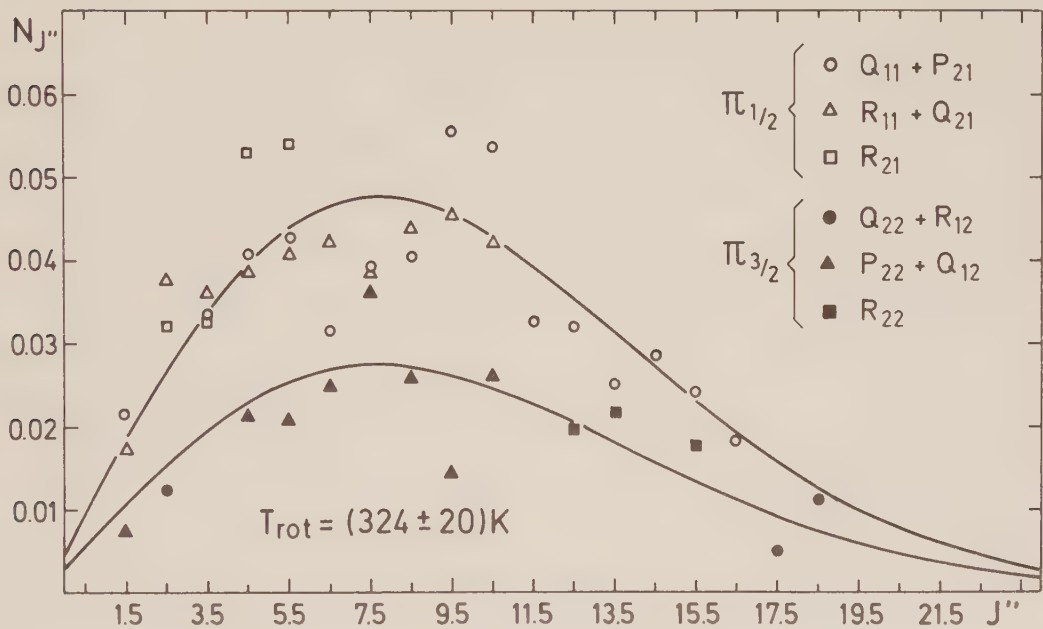


Abb. 30: Besetzungsdichteverteilung von NO-Molekülen (kinetische Eingangsenergie etwa 1800 cm^{-1} , Einfallswinkel 30°) nach der Streuung an einer graphitierten Pt(111)-Oberfläche bei 450 K. Die durchgezogenen Linien entsprechen Boltzmann-Verteilungen, die an die Meßwerte angepaßt wurden. Die in der Abbildung erfaßte Besetzung (bis $J'' = 47/2$) enthält etwa 99 % der Gesamtheit der besetzten Zustände einer Boltzmann-Verteilung mit einer Rotationstemperatur von 324 K.

fallswinkel von 60° durchgeführt. Abb. 29 zeigt einen Ausschnitt aus einem der erhaltenen laserinduzierten Fluoreszenzspektren.

Es zeigte sich, daß die Besetzungsdichte der gestreuten Teilchen auch hier durch eine Boltzmann-Verteilung mit einer einheitlichen Temperatur für Rotation und Feinstruktur beschrieben werden kann. In allen drei Messungen, also für beide Einfallswinkel und somit unterschiedliche Normalkomponenten der kinetischen Eingangsenergie zur Oberfläche, erhielt man übereinstimmend mit etwa 325 K den gleichen Wert für die Rotationstemperatur (siehe Abb. 30).

VII. 2. 1. 3. Zusammenfassung der Meßergebnisse an Graphitoberflächen

In Abb. 31 sind alle Meßwerte zusammengefaßt, die bei der Untersuchung des Streuverhaltens von NO an Graphitoberflächen erhalten wurden. Die Zuordnung der unterschiedlichen Symbole ist anhand des Schemas unten rechts in der Abbildung leicht möglich. Es kristallisiert sich folgendes Gesamtergebnis heraus:

Nach der Wechselwirkung mit einer Graphitoberfläche läßt sich bei den NO-Molekülen in allen untersuchten Fällen eine Gleichgewichtsverteilung von Rotation und Feinstruktur beobachten. Man sieht, daß die Moleküle - im Eingangskanal "rotationskalt" - bei der Wechselwirkung mit der Oberfläche rotationsmäßig "aufgeheizt" werden. Wird die Oberfläche über eine bestimmte Grenze hinaus erwärmt, so erreicht die Gleichgewichtstemperatur von Rotation und Feinstruktur einen Wert, der von der Oberflächentemperatur unabhängig ist. Es zeigt sich jedoch eine Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Teilchen vor dem Oberflächenkontakt. Eine Erhöhung der kinetischen Energie von 700 cm^{-1} auf 1800 cm^{-1} läßt den konstanten Wert der Gleichgewichtstemperatur von rund 250 K auf etwa 325 K anwachsen. Keinen Unterschied in der Rotationstemperatur kann man zwischen spekulär und diffus gestreuten Teilchen beobachten, obwohl die Normalkomponente ihrer kinetischen Eingangsenergie um den Faktor 3 differiert. Wie darüber hinaus die Untersuchung an zwei unterschiedlichen Oberflächen zeigt, scheint das Rotationsverhalten der gestreuten Teilchen unabhängig zu sein von der Defektkonzentration der Oberfläche.

Erst bei einer Abkühlung der Oberfläche unter 350 K zeigt sich eine Abnahme von T_{rot} , verbunden mit einer stufenlos erfolgenden Anpassung an die Oberflächentemperatur. Parallel zu diesem Verhalten läßt sich in der Winkelverteilung der gestreuten Moleküle mit sinkender Oberflächentemperatur

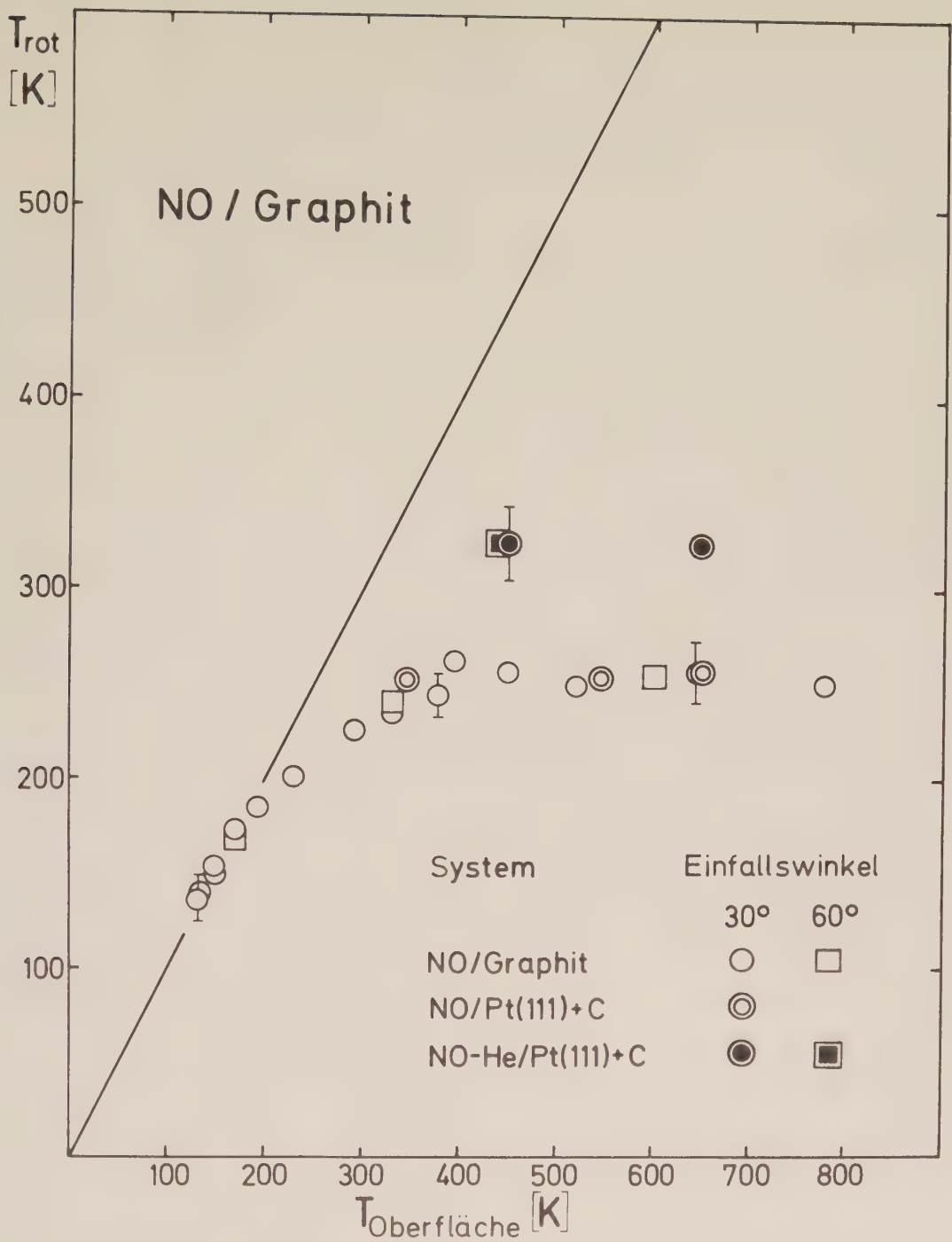


Abb. 31: Zusammenfassende Darstellung der Meßergebnisse zur Streuung von NO-Molekülen an Graphitoberflächen. Gezeigt ist die Rotationstemperatur der gestreuten Moleküle in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur, vom Einfallswinkel und von der kinetischen Eingangsenergie der Teilchen (NO: rund 700 cm^{-1} , NO-He: rund 1800 cm^{-1}).

ein Anwachsen des diffusen Anteils auf Kosten des Teilchenflusses in spekulare Richtung feststellen. Dies ist ein charakteristisches Indiz für einen Übergang von einem direkten, schwach inelastischen Streuprozess zu einer durch Trapping gekennzeichneten Wechselwirkung.

VII. 2. 1. 4. Interpretation und Diskussion der Ergebnisse

Die Winkelverteilungen der an Graphit spekulär gestreuten NO-Moleküle lassen sich qualitativ durch das "hard cube" Modell (siehe Kap. II. 3) beschreiben. Mit wachsender Oberflächentemperatur verschiebt sich das Maximum des keulenförmigen Streuanteils zu kleineren Streuwinkeln hin; dies läßt sich mit der thermisch erhöhten Schwingungsenergie der stoßenden "cubes" in Richtung der Oberflächennormalen erklären. Bei wachsendem Einfallswinkel der Moleküle beobachtet man einen Übergang von sub- zu supraspekularer Streuung; hier spielt die Abnahme der kinetischen Energie der stoßenden Moleküle in Richtung der Oberflächennormalen eine Rolle. Die Stärke des "hard cube" Formalismus liegt in der Beschreibung von Streuvorgängen, denen ein repulsiver Kontakt mit einem Wechselwirkungspotential möglichst geringer Potentialtiefe zugrundeliegt. In der Tat beträgt die Adsorptionswärme von NO auf Pyrographit nur etwa 12 kJ/Mol (oder 10^3 cm^{-1} oder 0,12 eV) /90/; dies entspricht einer schwachen Physisorptionswechselwirkung. Da die Gültigkeit des "hard cube" Modells im allgemeinen nur dann gewährleistet ist, wenn die Masse der stoßenden Teilchen klein ist gegen die effektive Masse der "cubes", muß man annehmen, daß ein einzelnes NO-Molekül (Masse 30) jeweils einer Gruppe von mehreren Kohlenstoffatomen (Masse 12) als Stoßpartner gegenübersteht. Im Einklang mit dem Modell läßt sich die Wechselwirkung der spekulär gestreuten NO-Moleküle mit der Graphitoberfläche demnach als einzelner schwach inelastischer Stoßvorgang am repulsiven Ast des Physisorptionspotentials interpretieren.

Für das Auftreten diffus gestreuter Moleküle gibt es im wesentlichen zwei Ursachen. Einmal handelt es sich um Effekte, die auf mikroskopische Rauigkeit der Oberfläche zurückzuführen sind. Dieser Fall liegt vor bei Oberflächentemperaturen oberhalb von etwa 400 K, wo die Gestalt der Streuwinkelverteilungen an den einzelnen Proben sich nicht mehr ändert, wo aber an Pyrographit und an graphitisiertem Platin diffuse Streuanteile unterschiedlicher Größe vorliegen.

Das Anwachsen des diffusen Anteils bei sinkender Oberflächentemperatur

hingegen deutet auf zunehmendes Trapping-Verhalten hin. Das bedeutet, daß die Moleküle beim Kontakt mit dem repulsiven Ast des Wechselwirkungspotentials im Mittel mehr kinetische Energie an den Festkörper abgeben. Trapping-Effekte können im Formalismus des "hard cube" Modells nicht erklärt werden, da es eine Phononenwechselwirkung der Moleküle nicht berücksichtigt; daher sei hier ein qualitatives physikalisches Bild angeführt. Bei niedriger Temperatur der Probe ist die Besetzung der Schwingungszustände in Festkörper und Oberfläche verringert. Die Phononen, die von den Molekülen beim Stoß an das Oberflächengitter angeregt werden, relaxieren daher mit größerer Wahrscheinlichkeit, wodurch die kinetische Energie der Moleküle irreversibel im Festkörper verteilt wird. Die Teilchen besitzen dann unter Umständen nicht mehr genügend kinetische Energie, um das attraktive Wechselwirkungspotential zu verlassen. Trapping-Effekte lassen sich mit einem Verweilzeitargument beschreiben, das eine statistische Aussage über eine mittlere Aufenthaltsdauer der Moleküle im Wechselwirkungspotential macht.

Geht man von einem einfachen Physisorptionspotential und einer vernachlässigbaren Bedeckung der Oberfläche aus, so läßt sich die Wechselwirkung von NO mit Graphit durch ein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht mit einer Desorptionskinetik erster Ordnung beschreiben; die inverse Ratenkonstante k_d^{-1} der Desorption entspricht dann einer mittleren Verweilzeit τ der Moleküle auf der Oberfläche. Die vollständige Beziehung - in einfacher Form zuerst von J. FRENKEL /91/ entwickelt - lautet

$$\tau = k_d^{-1} = v^{-1} \exp\{E_d / (k_B T_s)\}.$$

Hierbei ist E_d die Aktivierungsenergie der Desorption (dies ist bei nicht aktivierter Desorption gleich der Adsorptionswärme), k_B ist die Boltzmann-Konstante und T_s die Temperatur der Oberfläche. Der Präexponentialfaktor v , der in der Theorie des Übergangszustandes /92/ eine tiefere Deutung erfährt, kann im allgemeinen - wie in der FRENKEL'schen Theorie als inverse Schwingungsperiode der Teilchen gegen die Oberfläche formuliert - mit $k_B T_s / h$ angenähert werden /93/.

Abb. 32 zeigt die mit Hilfe dieser Näherungsbeziehung berechnete mittlere Verweilzeit von NO-Molekülen an einer Graphitoberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur der Probe. Oberhalb von etwa 400 K liegt τ in der Größenordnung einer Pikosekunde, dies entspricht, grob geschätzt, der Durchflußzeit der Moleküle durch das Wechselwirkungspotential - also einem einzelnen Stoßvorgang am repulsiven Ast. Bei 170 K beispielsweise

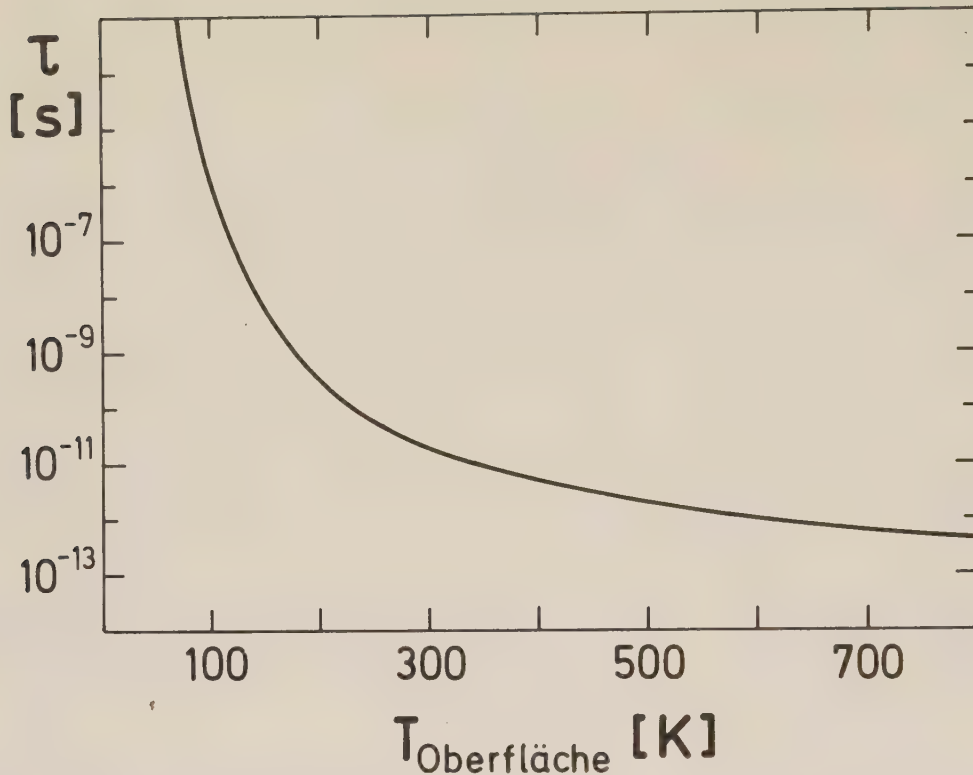


Abb. 32: Mittlere Verweilzeit von NO-Molekülen auf einer Graphitoberfläche in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur. Die Berechnung erfolgte nach der Beziehung

$$\tau = h / (k_B T_s) \cdot \exp\{E_d / (k_B T_s)\},$$

wobei für E_d die Adsorptionswärme von NO auf Graphit (etwa 12 kJ/Mol) eingesetzt wurde; es wurde ein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht vorausgesetzt.

erreicht τ jedoch bereits die Größe einer Nanosekunde. Das bedeutet, daß die Moleküle bei einer derart tiefen Temperatur der Probe im Mittel mehrere hundert Kollisionen mit der Oberfläche vollführen können, bevor sie das Potential wieder verlassen; dies bringt einen erhöhten Anteil diffus gestreuter Teilchen mit sich. Mit wachsender Probentemperatur jedoch verringert sich die Verweilzeit und damit die Zahl der Kollisionen mit der Oberfläche; demzufolge vergrößert sich der Anteil der direkt spekulär gestreuten Moleküle.

Auf der Basis dieser Modellvorstellungen, die für die Winkelverteilungen eine qualitative Deutung liefern, kann auch die innere Energieverteilung der gestreuten Moleküle diskutiert werden. Die Meßergebnisse zeigten, daß die Teilchen nach dem Oberflächenkontakt eine Boltzmann-Verteilung

von Rotation und Feinstruktur besitzen. Den Argumenten von "hard cube" Modell und Verweilzeitrechnung zufolge stellt sich diese Gleichgewichtsverteilung der inneren Energiezustände - bei einer Oberflächentemperatur von mehr als rund 400 K - bereits nach jeweils einer einzelnen Kollision der Moleküle mit der Oberfläche ein.

Die Rotationstemperatur der gestreuten Teilchen ist in diesem Bereich unabhängig von den thermischen Eigenschaften des Festkörpers, abhängig dagegen von der kinetischen Eingangsenergie der Moleküle. Dies spricht dafür, daß bei dem schwach inelastischen Kontakt mit der Oberfläche in erster Linie eine intramolekulare Umverteilung von kinetischer Energie in die inneren Freiheitsgrade stattfindet. Ein Gleichverteilungsvorgang auf die verschiedenen molekularen Freiheitsgrade - hier wäre auch die Translation mit einbezogen - scheint allerdings dadurch ausgeschlossen zu sein, daß die innere Energie der Teilchen nach dem Stoß nicht direkt proportional ist zu deren kinetischer Eingangsenergie: bei einer Erhöhung von $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ um den Faktor 2,6 wächst T_{rot} nämlich nur um das 1,3-fache.

Zur Klärung des Sachverhalts wäre die Kenntnis der kinetischen Ausgangsenergie der Teilchen und der an den Festkörper abgegebenen Energie erforderlich; im vorliegenden Experiment konnte die dazu nötige Information über die Geschwindigkeitsverteilung der gestreuten Moleküle jedoch nicht gewonnen werden.

Diskutiert man die Abhängigkeit der Rotationstemperatur der gestreuten Moleküle von deren Eingangsparametern, so sollte man den Einfluß der Oberfläche nicht außer Acht lassen; im attraktiven Teil des Wechselwirkungspotentials erfahren die Moleküle eine Beschleunigung und gewinnen dabei kinetische Energie. Addiert man den größtmöglichen Energiegewinn, das heißt die Adsorptionswärme E_d von 10^3 cm^{-1} , zur kinetischen Eingangsenergie, so läßt sich eine direkte Proportionalität der Gestalt

$T_{\text{rot}} \propto \sqrt{E_d + E_{\text{kin}}}$ feststellen, also eine direkte Proportionalität zur Endgeschwindigkeit der Moleküle vor dem Oberflächenstoß (Abb. 33).

Es wäre von Interesse, durch Experimente mit weitergehender Variation der kinetischen Eingangsenergie der Moleküle diese Abhängigkeit auf ihre Gültigkeit zu überprüfen; im vorliegenden Experiment - bei nur zwei Meßwerten für T_{rot} - kann eine diesbezügliche Aussage noch nicht definitiv gemacht werden.

Bei der Beschreibung rotationsinelastischer Stoßprozesse in der Gasphase

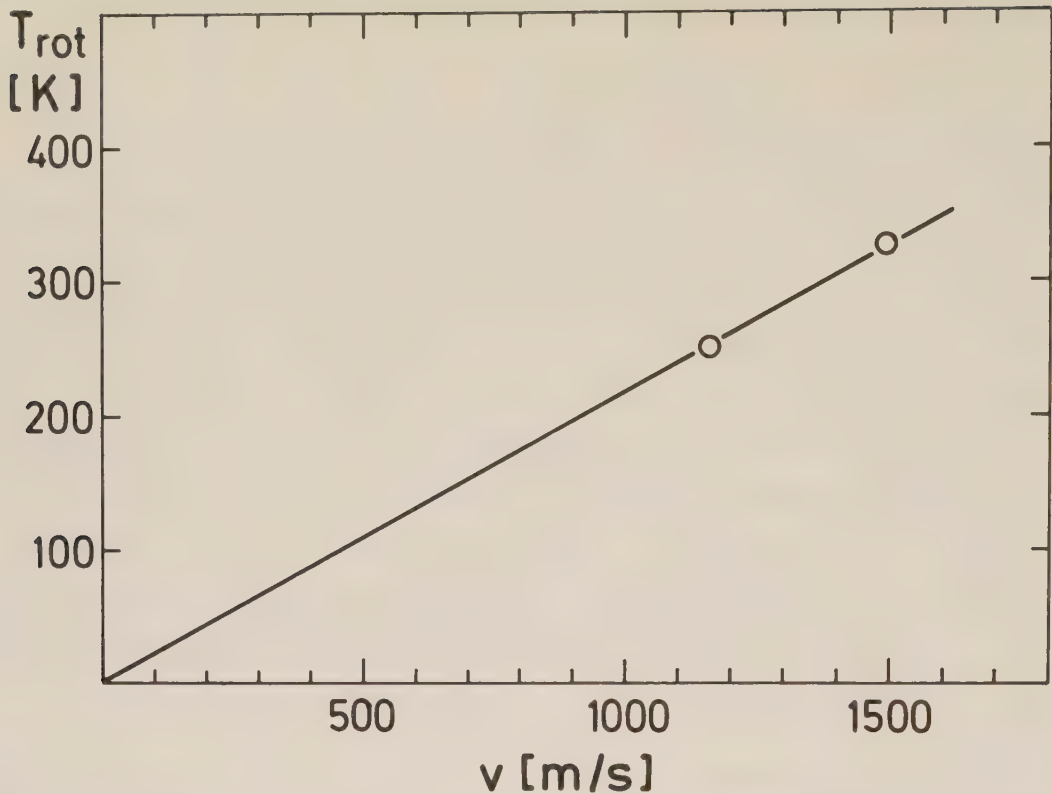


Abb. 33: Abhängigkeit der Rotationsgrenztemperatur von der "Endgeschwindigkeit" der Moleküle beim Oberflächenstoß. Die Geschwindigkeit v ergibt sich aus der Beziehung

$$v = \sqrt{2(E_d + E_{\text{kin}})/m}, \text{ wobei } E_{\text{kin}} \text{ die kinetische Eingangsenergie der Moleküle und } E_d \text{ die Tiefe des NO-Graphit-Wechselwirkungspotentials ist.}$$

läßt sich eine solche Abhängigkeit qualitativ dadurch erklären, daß mit höherer Geschwindigkeit die "Stoßzeit", das heißt die Durchflußzeit durch den Bereich der Stoßwechselwirkung, abnimmt. Im Bild klassischer Stoßdynamik verkleinert sich bei kürzerer Durchflußzeit der Winkel, um den das Molekül im "Stoßbereich" rotieren kann, und damit erhöht sich die Effizienz des Drehimpulsübertrags. Bei längerer Durchflußzeit hingegen kann im Extremfall das Molekül so oft um seine Achse rotieren, daß sich der Drehimpulsübertrag zu Null herausmittelt. Analog dazu sagen quantenmechanische Rechnungen rotationsinelastischer Stoßprozesse /83/ für eine längere Stoßzeit einen kleineren mittleren Drehimpulsübertrag voraus.

In diesem Sinne ist ein Vergleich der schwach inelastischen NO-Graphit-

Oberflächenwechselwirkung mit Gasphasenkollisionen erlaubt. Die Statistik einzelner Stoßprozesse zweiatomiger Moleküle mit atomaren und molekularen Stoßpartnern führt, wie diesbezügliche Experimente /94 - 98/ zeigen, allerdings im allgemeinen nicht zu einer Boltzmann-Verteilung der inneren Energiezustände. Im Kontrast dazu liegt bei den an der Graphitoberfläche schwach inelastisch gestreuten Teilchen eine Rotation und Feinstruktur umfassende Gleichverteilung vor.

Eine mögliche Erklärung dieser Ergebnisse geht davon aus, daß der Impulsübertrag der auf die Oberfläche auftreffenden Moleküle - anders als bei einer Gasphasenkollision - nicht in Translation des Stoßpartners umgesetzt wird, sondern zu einer lokalen Gitterverzerrung der Graphitoberfläche führt. Hier könnte die Existenz eines kurzlebigen ($\tau < 10^{-13}$ s) Stoßkomplexes denkbar sein, der den Übertrag der kinetischen Energie des Moleküls in die inneren Freiheitsgrade beeinflusst. Insgesamt würde dies zu einer Gleichverteilung der inneren Energiezustände führen, die jedoch mit dem Festkörperwärmebad nicht im thermischen Gleichgewicht steht, da die Stoßzeit für eine Equilibrierung mit dem Festkörper nicht ausreicht. Dieses Bild wäre konsistent mit der Abhängigkeit der resultierenden Rotationstemperatur von der Geschwindigkeit der Teilchen vor der Kollision, da der Teilchenimpuls auf das Festkörpergitter direkt mit der Endgeschwindigkeit der kollidierenden Teilchen skaliert.

Im Spektrum der Gitterschwingungen von Graphit treten verhältnismäßig hohe Eigenfrequenzen auf /99/. Die Debye-Temperatur - sie ist proportional zur reziproken mittleren Auslenkung der Festkörperatome aus ihrer Gleichgewichtslage - beträgt in der Basalfläche etwa 2100 K und senkrecht dazu etwa 600 K /100/. Dementsprechend besitzt die Graphitoberfläche bei höherer Temperatur für ankommende NO-Moleküle einen verhältnismäßig starren Charakter. Davon zeugt der hohe Grad an Spekularität in der Winkelverteilung der schwach inelastisch gestreuten Teilchen. Die Kopplung an die Oberflächenphononen, die die Änderung der Tangentialkomponente des molekularen Impulses beim Stoß verursacht, ist schwach. Die Winkelverteilungen an der graphitierten Platinoberfläche zeigen, daß beim schwach inelastischen Stoß von NO allein die Teilchengeschwindigkeit den Ausschlag gibt, wie lange die Moleküle die Schwingung der Kohlenstoffatome senkrecht zur Oberfläche spüren; es kann sich höchstens um die Dauer einer Vibrationsperiode handeln. Das Zeitintervall der Stoßwechselwirkung muß demnach wesentlich kürzer sein als eine Rotationsperiode der einfallenden

den Moleküle ($\sim 10^{-12}$ s) und die Wärmebewegung der Oberfläche kann sich den inneren Freiheitsgraden der Moleküle nicht mitteilen. Die Tatsache, daß die beim Stoß einmal festgelegte Rotationstemperatur von der Oberflächentemperatur und von Einfallswinkel und Streuwinkel unabhängig ist, ist ein Indiz für den geringen Einfluß der Gitterschwingungen auf die innere Energieverteilung der gestreuten Teilchen.

In der Rotationsverteilung wird die Wechselwirkung der Moleküle mit Anregungszuständen des Festkörpers daher erst erkennbar, wenn man die Temperatur der Probe unter den Wert von etwa 350 K erniedrigt. Die Moleküle verlieren dann bei der kollisionsbedingten Anregung von Phononen im Mittel mehr kinetische Energie an einen nun vergleichsweise kälteren Festkörper; daher wird weniger kinetische Energie in die inneren Freiheitsgrade umverteilt. Nur so läßt sich das Absinken der Rotationstemperatur auch bei den spekulär gestreuten Molekülen erklären.

Gleichzeitig damit erhöht sich der Anteil der "getrappten" Moleküle und deren mittlere Verweilzeit an der Oberfläche. Aufgrund ihrer lockeren Bindung können die im Physisorptionspotential eingefangenen Teilchen ungehindert rotieren (siehe dazu später Kap. VII. 2. 2. 4.). Entsprechend der Dauer ihrer mittleren Verweilzeit an der Oberfläche paßt sich ihr Rotationsfreiheitsgrad an das Festkörperwärmebad an. Die Wechselwirkung mit der Oberfläche ist jedoch schwach; erst bei einer Temperatur der Probe unterhalb von rund 200 K wird die mittlere Verweilzeit der Teilchen so groß, daß die Rotationstemperatur nur noch durch die Oberflächentemperatur gekennzeichnet ist.

VII. 2. 2. Streuung an einer Platinoberfläche

VII. 2. 2. 1. Streuung an der reinen Platin(111)-Oberfläche

Die Streuung von NO-Molekülen an der reinen Pt(111)-Oberfläche wurde für Probentemperaturen zwischen 227 K und 890 K untersucht. Oberhalb von 890 K war der Störlichtpegel durch die Eigenstrahlung der Probenheizdrähte so hoch, daß die Fluoreszenzlichtmessungen kein akzeptables Signal-zu-Rausch-Verhältnis mehr boten.

Zur Vermeidung einer störenden Sauerstoffschicht - bedingt durch Dissoziation von NO_2 -Fremdmolekülen im NO-Strahl auf der Platinoberfläche - wurde in der Streukammer ein Wasserstoffpartialdruck von etwa 10^{-8} mbar aufrechterhalten. Dies war ausreichend, um die Oberfläche durch die katalytisch ablaufende Wasserreaktion /101/ von adsorbierten Sauerstoffatomen freizuhalten.

Die Wechselwirkung von NO-Molekülen mit einer Pt(111)-Oberfläche ist bereits ausführlich bezüglich der Kinetik und der Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung der gestreuten Moleküle untersucht worden /40, 60, 102, 103/.

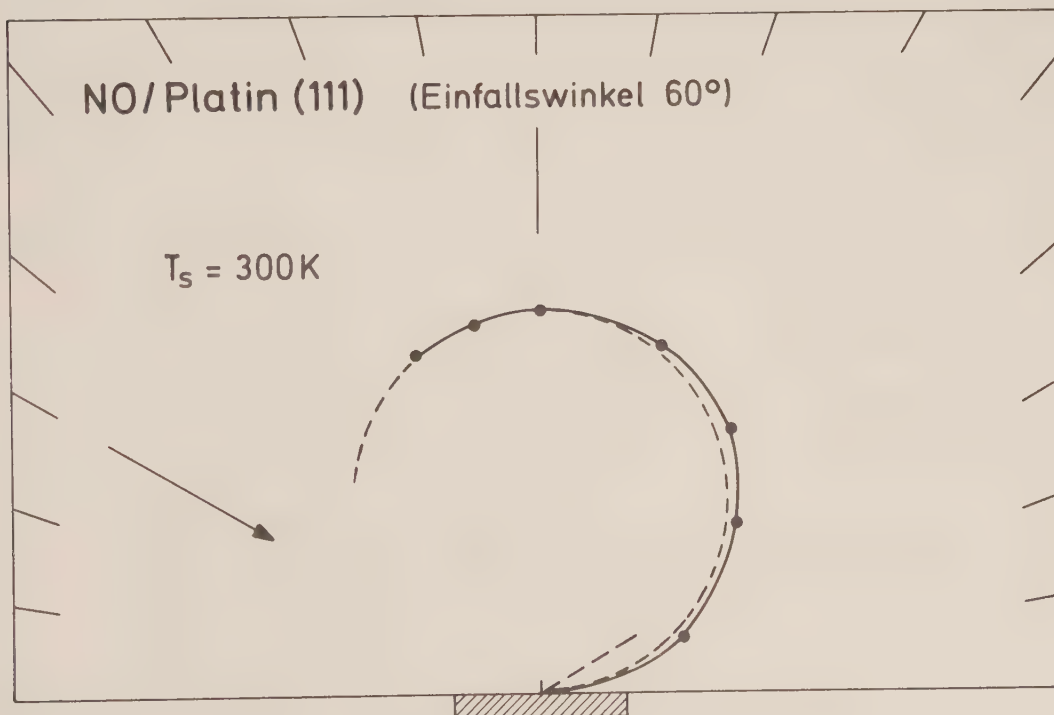


Abb. 34: Winkelverteilung von NO-Molekülen nach der Wechselwirkung mit einer Platin(111)-Oberfläche bei 300 K.

Abb. 33 zeigt eine typische Winkelverteilung von NO-Molekülen, die an der vorliegenden Probe bei einer Temperatur von 300 K unter einem Einfallswinkel von 60° gestreut wurden. Man erkennt einen verhältnismäßig kleinen Anteil in spekulare Richtung reflektierter Teilchen, überlagert von einer überwiegenden Zahl diffus gestreuter Moleküle. Die Gestalt der Winkelverteilungen - gekennzeichnet durch die Dominanz des diffusen Anteils - bleibt im untersuchten Temperaturbereich qualitativ erhalten. Trotzdem ist der Streuvorgang an Platin komplizierterer Natur als an Graphit. Das liegt daran, daß sich beim Streuexperiment auf der Platinoberfläche eine meßbare Gleichgewichtsbedeckung von NO-Molekülen einstellt. Der Bedeckungsgrad läßt sich beispielsweise mit Hilfe der thermischen Desorptionsspektroskopie bestimmen: bei der niedrigsten verwendeten Proben­temperatur (227 K) beträgt die Bedeckung etwa eine halbe Monolage. Die NO-Bedeckung nimmt, wie Abb. 35 /104/ zeigt, mit wachsender Proben­temperatur ab. Oberhalb von 550 K wird die Zahl der auf der Oberfläche nachweisbaren Teilchen verschwindend klein.

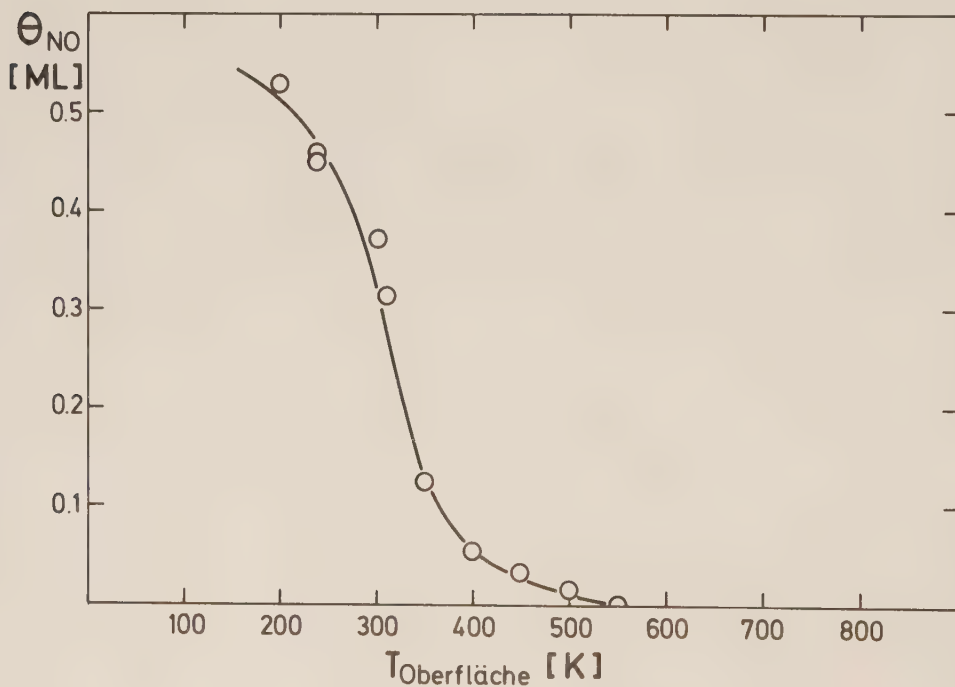


Abb. 35: NO-Gleichgewichtsbedeckung der Platin(111)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur
(1 ML = 1 Monolage = $1,5 \times 10^{15}$ Moleküle/cm²).

Läßt man den relativ kleinen spekularen Anteil einmal außer Acht, so kann man bei den diffus gestreuten Molekülen zwei Kanäle unterscheiden. Einerseits gibt es Teilchen, die aufgrund der Wechselwirkung mit den an der Fläche adsorbierten NO-Molekülen in "zweiter Schicht", das heißt, in einem schwach gebundenen "Precursor"-Zustand (siehe Kap. II. 1.) eingefangen werden - mit relativ kurzer mittlerer Verweilzeit ($< 2 \times 10^{-5}$ s, der Nachweisgrenze der vorhandenen Meßmethode). Andererseits treten Teilchen auf, die an freien Bindungsplätzen der Platinoberfläche haften bleiben. Sie werden nach einer mittleren Verweilzeit desorbiert, die in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur meßbar ist. An der vorliegenden Probe wurden mittlere Verweilzeiten der NO-Moleküle zwischen $1,5 \times 10^{-2}$ s (für $T_s = 510$ K) und $2,5 \times 10^{-5}$ s (für $T_s = 640$ K) gemessen. Mit Hilfe dieser Daten und der Gleichung $\tau = \nu^{-1} \exp\{E_d / (k_B T_s)\}$ (siehe auch Seite 71) ließ sich eine Adsorptionsenergie für NO-Moleküle auf der reinen Oberfläche von 138 kJ/Mol ($\approx 1,38$ eV) bestimmen; der zugehörige Präexponentialfaktor war $\nu = 3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ /60/.

Eine ungefähre Zuordnung der gestreuten Teilchen zu den unterschiedlichen Kanälen (direkt inelastisch, Precursor-Einfang, Chemisorptionswechselwirkung) läßt sich durch Analyse der Winkelverteilungen und des Relaxationsverhaltens in Abhängigkeit von der Probentemperatur ermitteln; dabei ergibt sich etwa folgendes Bild (siehe Abb. 36). Bis zu ungefähr 300 K ist der Streuvorgang überwiegend durch die Wechselwirkung mit dem Precursor-Zustand bestimmt; dies wird auf die verhältnismäßig hohe NO-Gleichgewichts-

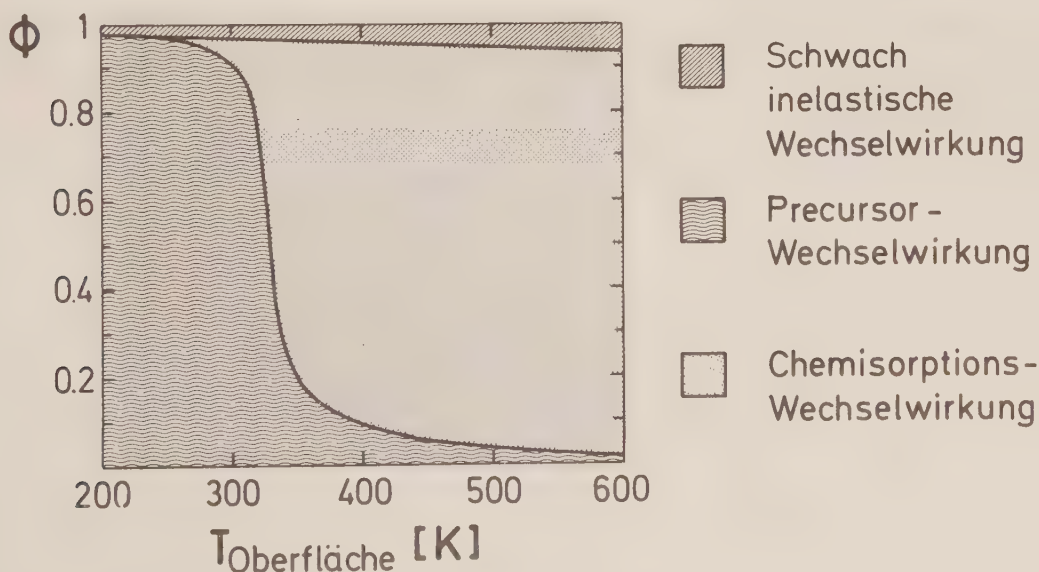


Abb. 36: Streukanäle der NO-Moleküle an der Pt(111)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur. Der absolute Fehler für die Werte von ϕ liegt bei ungefähr 0,04. Die Größe des schwach inelastischen Anteils ist daher sehr unsicher.

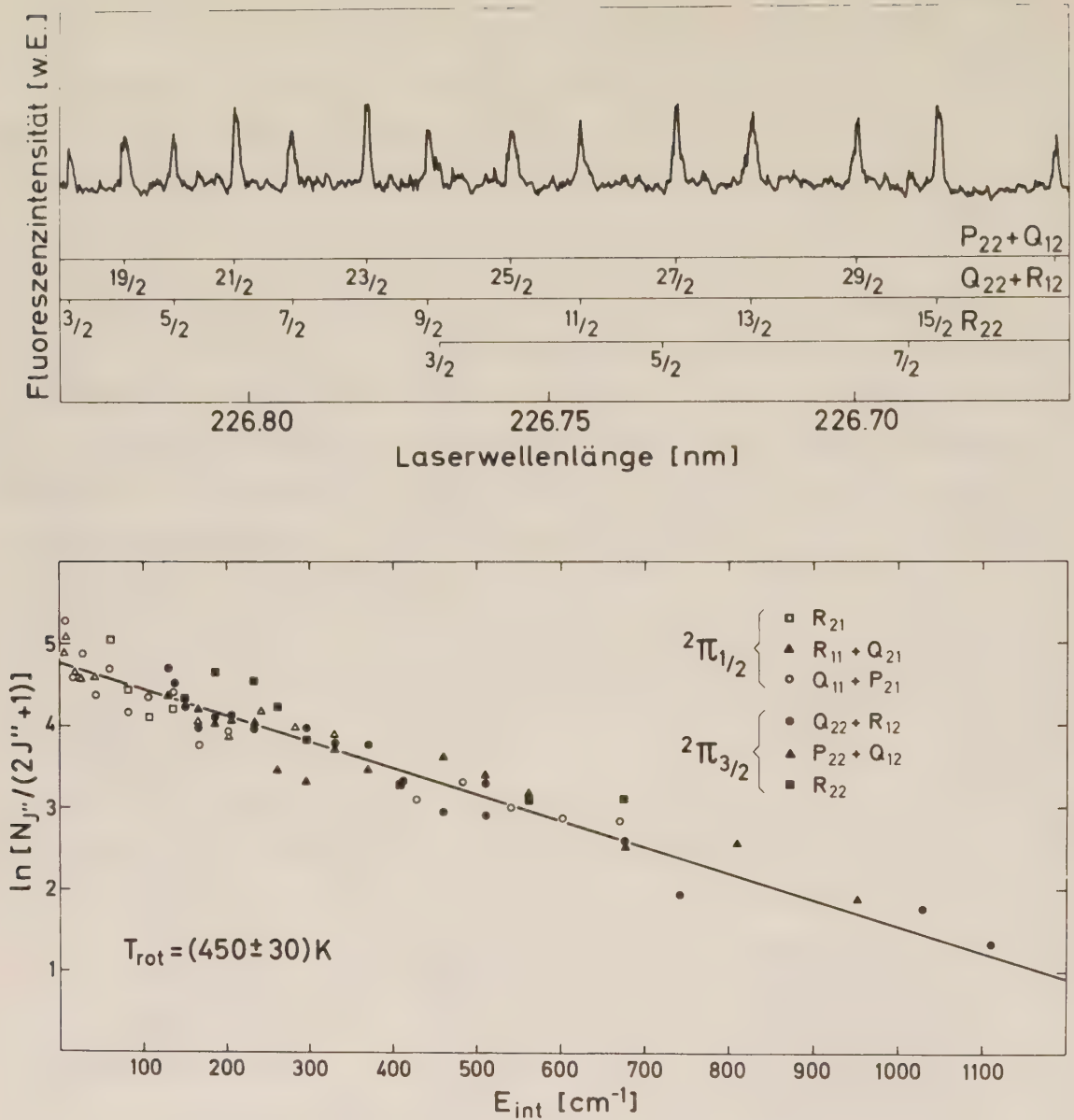


Abb. 37: Oberes Bild: Ausschnitt aus einem laserinduzierten Fluoreszenzspektrum von NO-Molekülen nach der Wechselwirkung mit einer Platin(111)-Oberfläche bei 860 K.
Unteres Bild: Auswertung des gesamten Spektrums. Die Regressionsgerade durch die einzelnen Meßpunkte liefert für Rotation und Feinstruktur die einheitliche Temperatur von $(450 \pm 30) K$.

bedeckung. Mit zunehmender Temperatur verringert sich die Gleichgewichtsbedeckung, und die Wahrscheinlichkeit für eine Chemisorptionswechselwirkung vergrößert sich auf Kosten einer Precursorwechselwirkung, die dann oberhalb von 500 K nur noch eine vernachlässigbare Rolle spielt. Die direkten schwach inelastischen Streuprozesse in spekulare Richtung machen im gesamten Temperaturbereich nur einen kleinen Prozentsatz des gesamten Teilchenflusses aus. Erhöht man die kinetische Energie der Strahlmoleküle auf 1800 cm^{-1} , so verdoppelt sich dieser Prozentsatz zwar in etwa, bleibt aber immer noch verhältnismäßig klein.

Bei den Laserexperimenten kam es analog zu den Untersuchungen an den Graphitoberflächen darauf an, die Abhängigkeit der inneren Energieverteilung gestreuter NO-Moleküle von der Proben temperatur zu bestimmen. Zum einen sollte untersucht werden, ob in der inneren Energieverteilung diffus und spekulär gestreuter Teilchen ein Unterschied besteht, zum anderen stellte sich die Frage nach dem Einfluß der kinetischen Eingangsenergie der Moleküle auf die innere Energieverteilung nach dem Oberflächenkontakt.

Mit laserinduzierter Fluoreszenz wurde die Besetzungsdichte innerer Niveaus mit einer Energie von bis zu 1100 cm^{-1} abgetastet. Abb. 37 zeigt einen Ausschnitt aus einem Spektrum und als typisches Beispiel die dazugehörige Auswertung des gesamten Spektrums. Es war nicht überraschend, wie im vorliegenden Beispiel in allen untersuchten Fällen eine Boltzmann-Verteilung mit einer einheitlichen Temperatur für Rotation und Feinstruktur zu beobachten. Die Meßergebnisse sind in Abb. 38 zusammenfassend dargestellt; gezeigt wird die Rotationstemperatur der an der Platin(111)-Oberfläche gestreuten Moleküle in Abhängigkeit von der Temperatur der Oberfläche. Gegenüber dem Verhalten an Graphit treten höhere Werte für die Rotationstemperatur auf; dies ist der Grund für die vergleichsweise größeren Fehlerbalken (siehe dazu Kap. VI. 5.).

Die meisten Meßpunkte (offene Kreise) wurden für einen Einfallswinkel von 30° erhalten. In dieser Konfiguration gelangten die Teilchen aus dem spekularen Streuanteil mit in das Nachweisvolumen. Zwei der Messungen (Quadrate) erfolgten für einen Einfallswinkel von 56° ; dabei wurden vorzugsweise Teilchen nachgewiesen, die ungefähr in Richtung der Oberflächennormalen von der Probe kamen. In dieser Position war jedoch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis für die Messungen schlechter. Wie man sieht, lieferten diese beiden Messungen Werte für die Rotationstemperatur, die

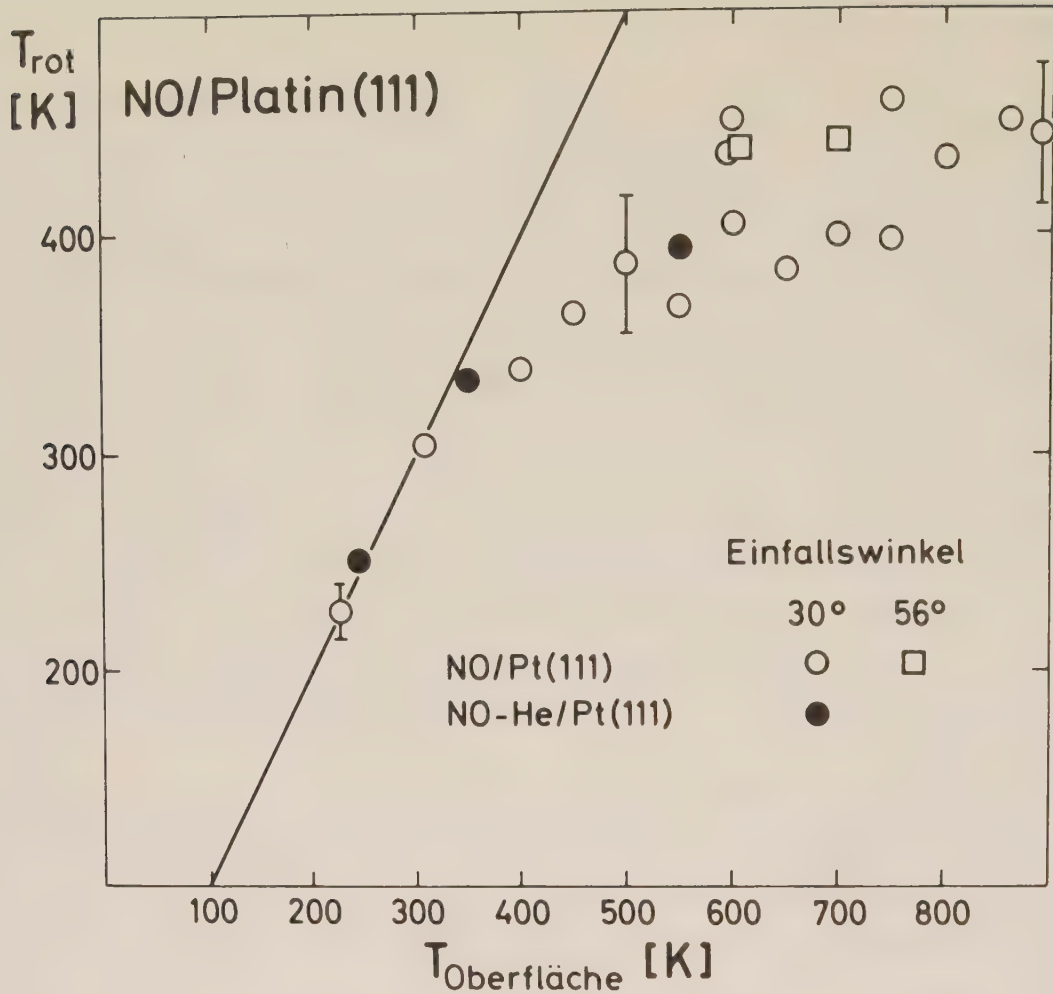


Abb. 38: Meßwerte für die Rotationstemperatur von NO-Molekülen nach der Wechselwirkung mit einer Platin(111)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur und für unterschiedliche Einfallswinkel und kinetische Eingangsenergien der Teilchen. Die durchgezogene Linie kennzeichnet eine völlige Anpassung des Rotationsfreiheitsgrades an die Temperatur der Oberfläche.

innerhalb der Fehlergrenzen mit den Werten übereinstimmen, die für einen Einfallswinkel von 30° gewonnen wurden. Analog zu den Ergebnissen an Graphit kann man daher auch die Resultate an Platin überwiegend durch Meßwerte für einen Einfall der Teilchen unter einem 30°-Winkel beschreiben. Bis zu etwa 300 K entspricht die gemessene Rotationstemperatur der Proben temperatur. Bei stärkerer Heizung der Probe wird das Verhältnis zwischen Rotations- und Proben temperatur aber kleiner als 1. Es läßt

sich dann bei weiter zunehmender Probertemperatur ein nahezu asymptotisches Verhalten erkennen: die Werte von T_{rot} scheinen einem Grenzwert von etwa 440 K zuzustreben.

Bei drei unterschiedlichen Werten für die Oberflächentemperatur (245 K, 350 K und 550 K) wurde das Streuverhalten von NO-Molekülen des geseedeten Molekularstrahls untersucht; der Einfallswinkel betrug auch hier jeweils 30°. Die Meßwerte für die Rotationstemperatur der gestreuten Moleküle (ausgefüllte Kreise in Abb. 38) weisen jedoch dieselbe Abhängigkeit von der Probertemperatur auf wie die Meßwerte, die man bei der Streuung der "langsamen" NO-Moleküle erhält. Die innere Energie der gestreuten Moleküle ist im untersuchten Bereich der Probertemperatur bis zu 550 K offensichtlich unabhängig von der kinetischen Eingangsenergie der Teilchen, zumindest im experimentell zugänglichen Energiebereich bis zu 1800 cm^{-1} .

VII. 2. 2. 2. Streuung an der sauerstoffbedeckten Platinoberfläche

In einem abschließenden Experiment sollte untersucht werden, inwieweit eine definierte Adsorptionsschicht von Sauerstoffatomen auf der Platinoberfläche das Streuverhalten von NO-Molekülen beeinflusst. Bei der in Kap. VII. 2. 1. 2. abgehandelten graphitierten Fläche war die "Platinunterlage" von einer Kohlenstoffbeschichtung vollständig abgeschirmt; die maximal erreichbare Bedeckung an Sauerstoff auf der Platinoberfläche hingegen lag noch unterhalb einer Monoschicht. So konnte in den Untersuchungen die Lücke zwischen der Streuung an einer reinen und einer völlig bedeckten Platinoberfläche ausgefüllt werden.

Bloße Adsorption von Sauerstoffmolekülen führt auf der Platin(111)-Oberfläche zu einer Sättigungsbelegung an O-Atomen von einem Viertel einer Monolage /60/. Um im Laserexperiment den Unterschied zwischen reiner und sauerstoffbedeckter Oberfläche deutlich aufzuzeigen, wurde jedoch ein höherer Bedeckungsgrad angestrebt; realisierbar war dies mit Hilfe des NO_2 -Zerfalls /105/. Daher wurde die Platinoberfläche bei 550 K etwa 20 Minuten lang einem Strahl von NO_2 -Molekülen ausgesetzt, was einer Dosis von ungefähr $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ entspricht. NO_2 dissoziiert auf der Oberfläche in NO und O; die NO-Bruchstücke desorbieren und hinterlassen eine Schicht von dissoziativ chemisorbiertem Sauerstoff.

Für das Experiment wurde eine Oberflächentemperatur von 550 K gewählt; die Sauerstoffsättigungsbelegung - gemessen mit thermischer Desorptions-

spektroskopie - betrug in diesem Fall etwa 0,6 Monolagen. Eine Reduzierung dieser Schicht durch Wasserstoffmoleküle aus dem Restgas war, wie Kontrollen am Ende jeder Messung ergaben, während des Experiments nicht zu befürchten. Bei einer Temperatur oberhalb von 550 K verringert sich die Sauerstoffbelegung merklich durch thermische Desorption, bei einer niedriger liegenden Temperatur war andererseits eine beginnende Koadsorption von NO zu erwarten. Bei 550 K jedoch war gewährleistet, daß die Streuung der NO-Moleküle ausschließlich an Platin-Sauerstoff-Adsorbatkomplexen erfolgte.

An der derart präparierten Oberfläche wurden ergänzend zum laserdiagnostischen Experiment Verweilzeiten und Winkelverteilungen gestreuter NO-Moleküle untersucht, wobei folgende Informationen gewonnen wurden:

Nach dem Kontakt mit der sauerstoffbedeckten Platinoberfläche lassen sich zwei Anteile gestreuter NO-Moleküle unterscheiden: Teilchen, deren Verweilzeit - unabhängig von der Proben temperatur - kürzer ist als die Nachweisgrenze der Meßmethode (2×10^{-5} s), und haftende Teilchen, deren Verweilzeit in Abhängigkeit von der Proben temperatur bestimmt werden kann. Der Anteil haftender Moleküle an der Gesamtheit der gestreuten Teilchen sinkt von 50 % auf etwa 40 %, wenn man die kinetische Eingangsenergie von 700 cm^{-1} auf 1800 cm^{-1} erhöht.

Zur Aufzeichnung von Winkelverteilungen war es sinnvoll, die beiden Anteile voneinander zu trennen. Dies ist möglich, wenn man den Molekularstrahl moduliert: im Signal der nichthaftenden Teilchen bleibt die Modulationsstruktur unverändert erhalten, während sie bei haftenden Molekülen mit ausreichend langer mittlerer Verweilzeit eine meßbare Phasenverschiebung erfährt. Die haftenden Teilchen weisen eine vollständig diffuse Winkelverteilung auf, die durch eine Kosinusfunktion beschrieben werden kann; die nichthaftenden zeigen bei niedriger Eingangsenergie auch einen geringen spekularen Anteil, der sich bei der Streuung der schnelleren Moleküle qualitativ etwa verdoppelt.

Die mittlere Verweilzeit der an der sauerstoffbedeckten Platinoberfläche haftenden Teilchen wurde für 550 K zu etwa 3×10^{-5} s bestimmt; dies ist grob um etwa zwei Zehnerpotenzen kürzer als für die Verhältnisse an reinem Platin. Für den haftenden Anteil wurde ein - von der Eingangsenergie der Moleküle unabhängiger - Wert für die Aktivierungsenergie der Desorption (= Adsorptionsenergie) von ungefähr 63 kJ/Mol ($\approx 0,63 \text{ eV}$) ermittelt,

also ein deutlich niedrigerer Wert als an der reinen Platinoberfläche. Der Präexponentialfaktor ν war mit rund $3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ fünf Zehnerpotenzen kleiner als an reinem Platin.

Bei der Laserdiagnostik wurden gestreute Moleküle mit 700 cm^{-1} Eingangsenergie und einem Einfallswinkel von einmal 30° und einmal 56° abgetastet; für die höhere Eingangsenergie von 1800 cm^{-1} erfolgte dann nur noch eine Messung für einen Einfall unter 30° zur Oberflächennormalen.

Obwohl man von zwei unterschiedlichen Anteilen gestreuter Moleküle ausgehen konnte, ließ sich die mit dem Laser abgetastete Besetzungsdichte der inneren Energiezustände durch eine einheitliche Boltzmann-Verteilung für Rotation und Feinstruktur beschreiben (siehe Abb. 39). Bei der Streuung der Teilchen mit 700 cm^{-1} Eingangsenergie zeigte sich, daß die Rotationstemperatur im wesentlichen unabhängig war vom Einfallswinkel. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist bei T_{rot} eine Übereinstimmung zwischen

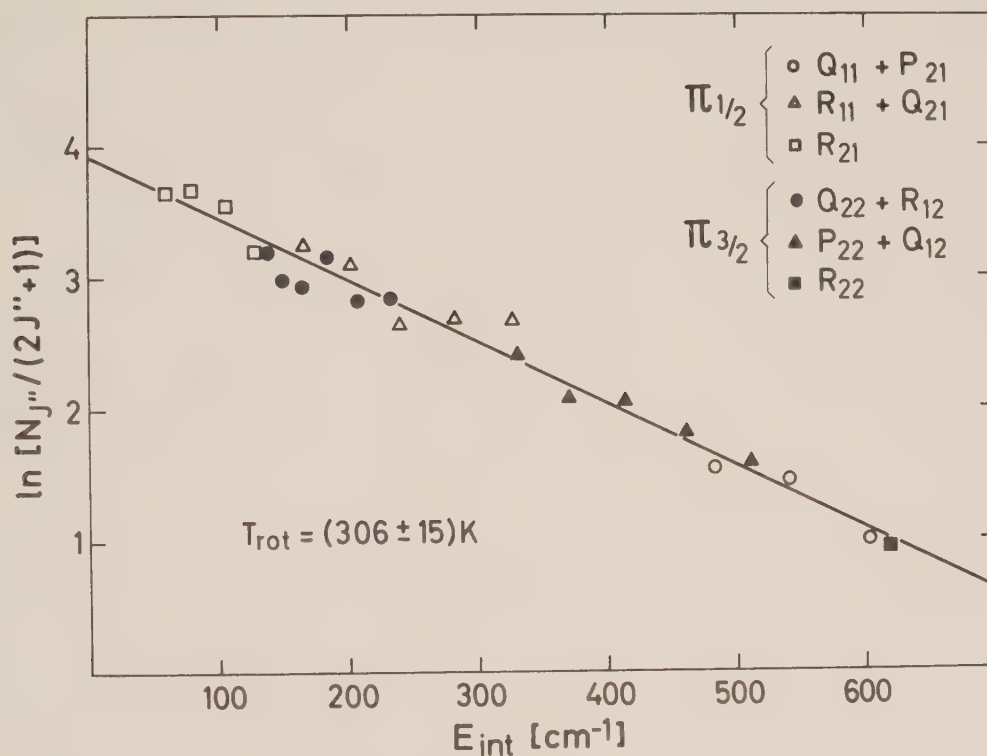


Abb. 39: Messung der Besetzungsdichteverteilung von NO-Molekülen (kinetische Eingangsenergie rund 700 cm^{-1} , Einfallswinkel 56°) nach der Wechselwirkung mit einer sauerstoffbedeckten Platin(111)-Oberfläche bei 550 K. Die einzelnen Meßpunkte erlauben die Anpassung einer einheitlichen Boltzmann-Verteilung für Rotation und Feinstruktur.

(306 $\pm$ 15) K für 56° und (323 $\pm$ 20) K für 30° zu erkennen. Die beiden erhaltenen Werte unterscheiden sich jedoch deutlich von der Rotationstemperatur der Teilchen, die im Kontakt mit einer reinen Platinoberfläche derselben Probertemperatur waren; hier wäre nach der in Abb. 38 gezeigten Abhängigkeit ein diesbezüglicher Wert für T_{rot} von etwa 400 K zu erwarten.

Streute man die Moleküle des geseedeten Strahls an der sauerstoffbedeckten Platinoberfläche, so ergab sich eine Rotationstemperatur von (422 $\pm$ 25) K. Ganz im Gegensatz zum Verhalten an der reinen Platinoberfläche zeigt sich nach einer Sauerstoffvorbedeckung also eine deutliche Abhängigkeit der inneren Energie der gestreuten Moleküle von ihrer kinetischen Eingangsenergie.

VII. 2. 2. 3. Zusammenfassung der Meßergebnisse an der Platinoberfläche

Der Übersichtlichkeit halber sind alle Meßwerte aus den Experimenten an der reinen und der sauerstoffbedeckten Platin(111)-Oberfläche nochmals gemeinsam in Abb. 40 gezeigt. Wie bei der NO-Wechselwirkung mit Graphit treten auch in der Besetzungsdichte der an Platin gestreuten Teilchen jeweils Gleichgewichtsverteilungen von Rotation und Feinstruktur auf, gekennzeichnet durch eine Rotationstemperatur.

Am reinen Platin entspricht die Rotationstemperatur bis zu etwa 300 K der Oberflächentemperatur. In diesem Bereich weist die Oberfläche eine relativ hohe Gleichgewichtsbedeckung an NO auf. Die Teilchen wechselwirken deshalb hauptsächlich mit adsorbierten Molekülen und werden dabei in einem kurzlebigen Precursor-Zustand eingefangen.

Mit zunehmender Erwärmung der Probe über 300 K hinaus zeigt sich eine wachsende Abweichung der Rotationstemperatur von einer vollkommenen Anpassung an das Festkörperwärmebad. Das Abweichen der Rotationstemperatur ist in etwa korreliert mit der Abnahme der Gleichgewichtsbedeckung. Die Teilchen erfahren in zunehmendem Maße eine Chemisorptionswechselwirkung und haften an freien Bindungsplätzen. Die mittleren Verweilzeiten der Moleküle auf der Oberfläche sind dabei um einige Größenordnungen höher als bei der Precursorwechselwirkung. Trotz dieser langen Haftzeiten ist die Rotationstemperatur der desorbierten NO-Moleküle stets kleiner als die Temperatur der Oberfläche.

Bei weiterer Erwärmung der Probe verkürzen sich die Verweilzeiten der an der Oberfläche haftenden Teilchen und die Rotationstemperatur strebt

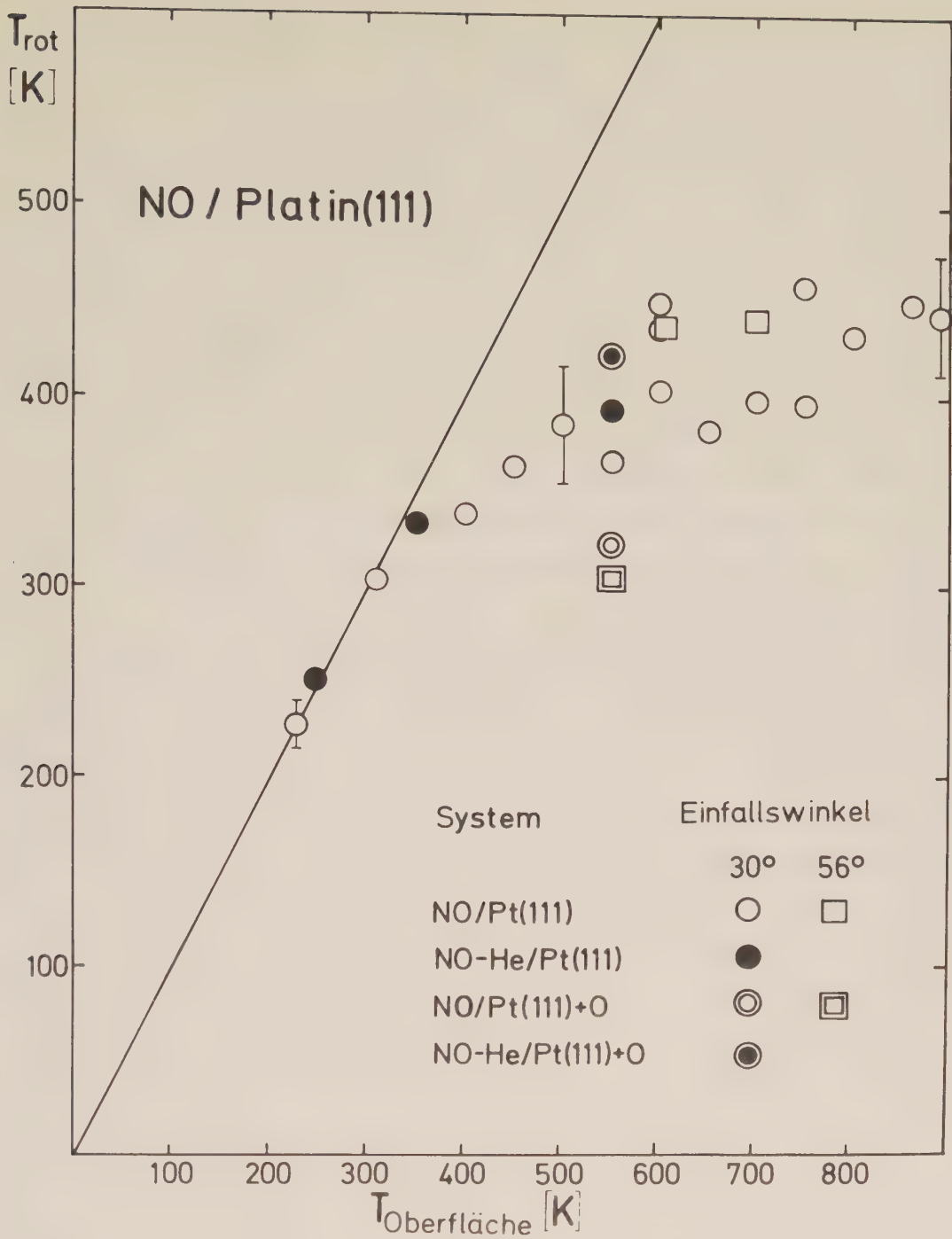


Abb. 40: Zusammenfassende Darstellung der Meßergebnisse zur Streuung von NO-Molekülen an einer reinen und sauerstoffbedeckten Platin(111)-Oberfläche. Gezeigt ist die Rotationstemperatur der Moleküle nach der Oberflächenwechselwirkung in Abhängigkeit von der Temperatur der Probe, vom Einfallswinkel und von der kinetischen Eingangsenergie der Teilchen (NO: rund 700 cm^{-1} , NO-He: rund 1800 cm^{-1}).

einem Grenzwert von etwa 440 K zu.

Analog zu den Untersuchungen an Graphit kann man für unterschiedliche Einfallswinkel der Teilchen die gleiche innere Energieverteilung nach der Streuung beobachten; eine Aussage über die Rotationsverteilung spekulär gestreuter Moleküle kann jedoch nicht gemacht werden, da sie bei der Messung von einer Mehrzahl von diffus gestreuten Teilchen überlagert werden.

Das gefundene Verhalten ist - zumindest im untersuchten Probentemperaturbereich bis 550 K - unabhängig von der kinetischen Eingangsenergie der Moleküle bis zu 1800 cm^{-1} . Dies ist charakteristisch für Trapping-Desorption bei reiner Precursor- wie auch bei der Chemisorptionswechselwirkung. Die innere Energieverteilung der desorbierten Moleküle wird demnach ausschließlich durch die Oberfläche bestimmt, ist aber nach der Desorption aus einem chemisorbierten Zustand "kälter" als die Oberfläche.

Nach der Vorbedeckung der Oberfläche mit 0,6 Monolagen von Sauerstoffatomen erhält man bei 700 cm^{-1} Eingangsenergie eine deutlich niedrigere Rotationstemperatur als an reinem Platin. Die ergänzenden Untersuchungen an den gestreuten Molekülen zeigen eine Mischung einerseits von haftenden Teilchen mit einer mittleren Verweilzeit von $3 \times 10^{-5}\text{ s}$ und andererseits von nichthaftenden Teilchen, deren mittlere Verweilzeit kürzer war als die Nachweisgrenze der Meßmethode.

Erhöht man die kinetische Eingangsenergie auf 1800 cm^{-1} , so nimmt die Rotationstemperatur etwa um den Faktor 1,3 zu. Eine solche Energieabhängigkeit konnte auch an Graphit beobachtet werden und deutet trotz weitgehend diffuser Winkelverteilung der gestreuten Moleküle auf eine Dominanz schwach inelastischer Streuprozesse hin.

VII. 2. 2. 4. Interpretation und Diskussion der Ergebnisse

Im Gegensatz zur Streuung an Graphit spielt bei der Wechselwirkung der NO-Moleküle mit der reinen Platin(111)-Oberfläche der Anteil schwach inelastisch gestreuter Teilchen eine vernachlässigbare Rolle und besitzt daher im Rahmen der Meßgenauigkeit keinen Einfluß auf die Ergebnisse der Laserdiagnostik.

An reinem Platin liegt im wesentlichen ein typisches Adsorptions-Desorptions-Verhalten vor, wobei - abhängig von der NO-Gleichgewichtsbedeckung und der Temperatur der Oberfläche - ein Übergang von reiner Precursor-

zur Chemisorptionswechselwirkung festgestellt werden kann.

Bei der NO-Graphit-Wechselwirkung deutet die überwiegend spekulare Winkelverteilung noch auf eine "Erinnerung" schwach inelastisch gestreuter Teilchen an ihren Eingangsimpuls hin; die Größe der kinetischen Eingangsenergie schlägt sich auch in der inneren Energieverteilung nach dem Oberflächenkontakt nieder. Die von der reinen Platinoberfläche diffus gestreuten NO-Moleküle jedoch sind im untersuchten Temperaturbereich bis etwa 900 K - korrespondierenden Messungen /40/ zufolge - in ihrem Translationsfreiheitsgrad voll an das Festkörperwärmebad angepaßt. Auch die innere Energieverteilung der desorbierten Teilchen - dies zeigen nunmehr die vorliegenden Messungen - ist von den Eingangsparametern der Moleküle unabhängig und wird somit - ebenso wie die Geschwindigkeitsverteilung - ausschließlich von den Eigenschaften der Oberfläche festgelegt. Verblüffend ist hier allerdings, daß die Moleküle aus dem kurzlebigen Precursor-Zustand bei tiefer Oberflächentemperatur in ihrem inneren Freiheitsgrad vollständig durch das Festkörperwärmebad bestimmt sind, während die Teilchen nach der Desorption aus dem Chemisorptionspotential trotz um mehrere Größenordnungen längerer mittlerer Verweilzeit rotationsmäßig "kälter" sind als die Oberfläche.

Eine Precursor-Bindung in "zweiter Schicht" auf adsorbierten Molekülen ist in der Bindungsstärke der Physisorption ähnlich. Die Tiefe des zugrundeliegenden Wechselwirkungspotentials dürfte, wie beispielsweise im Fall von O₂ auf Wolfram /106/ ermittelt wurde, allgemein in der Gegend von etwa 12 kJ/Mol ($\approx$ 0,12 eV) liegen. NO in zweiter Schicht auf Platin müßte demzufolge eine mittlere Verweilzeit in gleicher Größenordnung besitzen wie im Physisorptionspotential an Graphit (siehe die Rechnung im Kap. VII. 2. 1. 4.); bei beispielsweise 280 K Oberflächentemperatur sollte sie nur etwa zehn Pikosekunden betragen.

Da Aktivierungsbarrieren für die Wanderung von Moleküle in zweiter Schicht aber allgemein verhältnismäßig niedrig sind /107/, ist diese Zeitspanne ausreichend für eine Diffusion der Teilchen über mehrere besetzte Plätze auf der Oberfläche hinweg. Wie mit Hilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie am Beispiel von Wasserstoff gezeigt werden konnte /108, 109/, bleibt bei nur schwach an eine Oberfläche gebundenen Molekülen - gleichgültig, ob direkt physisorbiert oder in zweiter Schicht befindlich - die Fähigkeit zur freien Rotation uneingeschränkt erhalten.

Die hohe Beweglichkeit und die Fähigkeit zur freien Rotation vermag bei NO-Molekülen im Precursor-Zustand die vollkommene Angleichung der molekularen Freiheitsgrade an das Festkörperwärmebad zu erklären. Daß der umfassende Gleichgewichtszustand nach der Desorption erhalten bleibt, läßt darüber hinaus den Schluß zu, daß die Precursor-Moleküle beim Verlassen der Oberfläche keine Aktivierungsbarriere überwinden müssen. Nach der Desorption aus dem chemisorbierten Zustand jedoch befinden sich die Moleküle zwar in ihrer Translation mit dem Festkörper im thermischen Gleichgewicht, nicht aber in Rotation und Feinstruktur. Ginge man nun, analog zum schwach gebundenen Precursor, von einer ungehinderten Rotation der Moleküle im chemisorbierten Zustand aus, so müßten sich die Teilchen bei der Desorption an einer Aktivierungsbarriere, beispielsweise zwischen Chemisorptions- und Precursor-Potential, rotationsmäßig abkühlen. Dies erscheint jedoch unwahrscheinlich, da die Geschwindigkeitsverteilung sich ebenfalls abkühlen müßte, was aber nicht der Fall ist.

Die Bindung von NO an die Platin(111)-Oberfläche ist im chemisorbierten Zustand etwa zehnmal so stark wie im Precursor-Zustand. Mit großer Wahrscheinlichkeit führt eine derart feste Bindung an den Festkörper zu einer Hemmung der molekularen Rotation.

NO ist in senkrechter Konfiguration über das Stickstoffatom an die Platinoberfläche gebunden. Mit Hilfe von Elektronenenergieverlustspektroskopie /110/ ließen sich zwei Bindungszustände von NO an Pt(111) identifizieren; ihr Schwingungsenergieniveau liegt mit rund 1500 cm^{-1} , beziehungsweise rund 1700 cm^{-1} deutlich niedriger als beim freien NO-Molekül (rund 1900 cm^{-1}). Der Zustand mit 1500 cm^{-1} wird einem Komplex zugeschrieben, bei dem das Stickstoffatom von NO in "Brückenposition" an zwei Platinatome gebunden ist; dieser Komplex tritt bei niedriger Bedeckung der Oberfläche auf. Erst mit zunehmender Bedeckung wächst dann vornehmlich die Besetzung des höherfrequent schwingungsfähigen Komplexes an, bei dem das Stickstoffatom nur noch eine Bindung an ein einzelnes Platinatom besitzt. Diese Bindung ist - isothermen Desorptionsexperimenten /60/ zufolge - schwächer als die Brückenbindung.

Oberhalb von 550 K beruht das beobachtete Streuverhalten aufgrund der ausgesprochen geringen Gleichgewichtsbedeckung somit auf Desorption von in Brückenposition - also fest - gebundenen Teilchen. In dieser Position wirkt eine orientierende Kraft auf das Molekül, die das Sauerstoffatom von der Oberfläche fernzuhalten versucht; eine ungehinderte Rotation in

dieser Position erscheint wenig plausibel. Vorstellbar jedoch wäre eine Pendelbewegung des Sauerstoffatoms über der Bindungsstelle des Stickstoffatoms - vergleichbar einer Biegeschwingung des Komplexes. Wenn bei der Desorption von NO die Bindung des Moleküls an den Festkörper abreißt, dann sollte es die Energie aus "gehinderten" Rotationszuständen sein, die in die Rotation des freien Moleküls umverteilt wird.

Im Gegensatz zur Translationsenergie der desorbierten Moleküle, die mit dem Festkörper im thermischen Gleichgewicht steht, strebt die Energie in Rotation und Feinstruktur mit wachsender Oberflächentemperatur einem Grenzwert zu. Der Rotationsgrenztemperatur von rund 440 K entspricht eine mittlere Energie in Rotation und Feinstruktur von etwa 350 cm^{-1} . Auffällig ist die Übereinstimmung mit dem Energieniveau der Streckschwingung zwischen Stickstoffatom und Platinsubstrat, das man in den Elektronenenergieverlustspektren bei niedriger NO-Bedeckung auf Pt(111) gleichfalls bei 350 cm^{-1} lokalisieren kann. Es liegt daher die Spekulation nahe, daß die Streckschwingung beim Desorptionsprozeß angeregt wird und daß beim Abreißen der Bindung ihr Energieinhalt auf die molekulare Rotation und Feinstruktur umverteilt wird.

Wie die Ergebnisse an der reinen und an der sauerstoffbedeckten Platinoberfläche zeigen, scheint eine Veränderung des Gas-Oberflächen-Wechselwirkungspotentials einen Einfluß auf das Rotationsverhalten desorbierteter Moleküle zu besitzen.

An reinem Platin sinkt bei wachsender Gleichgewichtsbedeckung und der damit verbundenen Verminderung der Desorptionsenergie für NO auch die Rotationstemperatur der desorbierten Teilchen. Erst bei tieferer Proben-temperatur und damit höherer Gleichgewichtsbedeckung wird die Desorption von Chemisorptionsplätzen maskiert durch Moleküle, die aus dem Precursor-Zustand stammen.

Verringert man die Tiefe des Wechselwirkungspotentials durch eine Sauerstoffbelegung, so beobachtet man ebenfalls eine niedrigere Rotationstemperatur als bei der NO-Wechselwirkung mit reinem Platin. Gleichwohl wird auch im Streuverhalten von NO an der sauerstoffbedeckten Fläche die Desorption maskiert; anders als bei mit NO bedecktem Platin jedoch läßt sich hier eine Mischung von Chemisorptions- und schwach inelastischer Wechselwirkung erkennen. Haftender und nichthaftender Anteil sind in der erhaltenen inneren Energieverteilung nicht voneinander zu trennen. Geht man aber davon aus, daß die Eigenschaften haftender Teilchen nach ihrer

Desorption von der kinetischen Eingangsenergie unabhängig sind, so läßt sich aus den erhaltenen Verteilungen qualitativ abschätzen, daß die innere Energie der Teilchen aus dem Chemisorptionspotential allein deutlich unter dem Wert liegt, den die von der reinen Platinoberfläche desorbierten Teilchen besitzen.

Eine genaue Unterscheidung der beiden Anteile wäre prinzipiell möglich in einem Experiment mit moduliertem Molekularstrahl und zeitsynchron verzögerter Laserdiagnostik, bei der nur die gegenüber nichthaftenden Teilchen phasenverschoben desorbierten Moleküle abgetastet würden; dies hätte jedoch eine höhere Teilchendichte im Molekularstrahl erfordert. Qualitativ läßt sich jedoch aus den vorliegenden Daten eine Abhängigkeit der Rotations- und Feinstrukturbesetzung desorbierter Moleküle von der Tiefe des zugrundeliegenden Wechselwirkungspotentials ableiten. Dies mag bedingt sein durch die elektronegative Struktur der Koadsorbate. Sauerstoffatome, gleich, ob direkt adsorbiert oder innerhalb von adsorbierten NO-Molekülen, vermögen im Kollektiv den Elektronentransfer vom Platinsubstrat zum Bindungsplatz der NO-Moleküle zu vermindern /60/; die Folge davon ist eine Lockerung der Bindung und eine Schwächung der orientierenden Kräfte.

Daß eine festere Bindung an die Oberfläche bei der Desorption zu einer "wärmeren" Rotationsverteilung führt, läßt sich beispielsweise auch aus einer mikroskopischen Umkehrbarkeitsüberlegung herleiten. Bei Gas-Oberflächenprozessen setzen solche Überlegungen ein detailliertes Gleichgewicht von Adsorption und Desorption voraus /111/. Man geht davon aus, daß Moleküle bei der Annäherung an eine Oberfläche neben einer anziehenden auch eine orientierende Kraft spüren. Diese Kraft versucht die freie Rotation zu stoppen und die Moleküle in die Konfiguration eines gebundenen Komplexes überzuführen.

Bei der Desorption hingegen werden die Moleküle aus ihrer lokalisierten Position befreit und spüren die entgegengesetzten Kräfte in gleicher Stärke, wodurch ihnen wieder Rotationsenergie zugeführt wird. Die Stärke der orientierenden Kräfte sollte durch die Eigenschaften der Bindung festgelegt sein.

Eine mehr quantitative Information über die Abhängigkeit der inneren Energie von der Natur des zugrundeliegenden Bindungszustandes wird man jedoch erst erhalten, wenn die diesbezüglichen Streuexperimente mit Laserdiagnostik desorbierter Teilchen auf unterschiedliche definierte Adsorptionssysteme ausgedehnt werden.

NO-Moleküle, die an der sauerstoffbedeckten Fläche nicht haften, erfahren eine schwach inelastische Wechselwirkung. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen eine Theorie, nach der die Adsorption von Atomen kleiner Masse zum Auftreten von Eigenschwingungen der Oberfläche führt, deren Frequenz höher ist als die Schwingungen des metallischen Festkörpergitters /112/. Es findet ein geringerer Energieaustausch der NO-Moleküle mit der sauerstoffbedeckten Platinoberfläche statt als mit der unbedeckten Probe bei gleicher Temperatur; offenbar ist die Kopplung der Moleküle an die von den Sauerstoffatomen hervorgerufenen Oberflächenphononen schwächer und das "Sauerstoffgitter" ist starrer als das der reinen Platinprobe. Die Rotationstemperatur der an der Sauerstoffsicht gestreuten Moleküle ist demgegenüber auch insgesamt niedriger.

Qualitativ läßt sich dieser Trend fortsetzen zur graphitierten Oberfläche, wo Atome noch kleinerer Masse auf dem Platinsubstrat sitzen und wo die resultierende Rotationstemperatur gestreuter Moleküle noch niedriger ist als bei einer sauerstoffbedeckten Platinoberfläche.

VIII. Zusammenfassende und vergleichende Betrachtung

Mit Hilfe von laserinduzierter Fluoreszenz wurde die Wechselwirkung von NO-Molekülen mit einer Graphit- und einer Platinoberfläche untersucht. Dabei wurde die Temperatur der Proben, die kinetische Eingangsenergie und der Einfallswinkel der Moleküle zur Oberflächennormalen verändert. Es konnte die Rotationsverteilung von NO-Molekülen studiert werden, die an den beiden Proben unterschiedliche Streuprozesse erfuhren.

Bei der schwach inelastischen Wechselwirkung an Graphit, die durch eine überwiegend spekulare Winkelverteilung gekennzeichnet ist, läßt sich der Streuvorgang qualitativ durch den "hard cube" Formalismus beschreiben. Der Grund dafür liegt in der hohen "Starrheit" des Graphitgitters, dessen Debye-Temperatur für Gitterschwingungen in der Basalfläche 2100 K beträgt und etwa 600 K für Gitterschwingungen senkrecht dazu. Dementsprechend schwach ist die Ankopplung der Moleküle an das Phononenbad des Festkörpers. Die Besetzungsdichteverteilung in Rotation und Feinstruktur der gestreuten Teilchen ist unabhängig von der Oberflächentemperatur und besitzt einzig eine Abhängigkeit von der Eingangsgeschwindigkeit der Moleküle. Das bedeutet, daß beim Streuprozess im wesentlichen eine intramolekulare Umwandlung von Translations- in Rotationsenergie stattfindet. Ein prinzipieller Analogieschluß zu Gasphasenkollisionen erscheint hier plausibel.

Erst bei sinkender Oberflächentemperatur wächst die Trapping-Wahrscheinlichkeit; dies führt aufgrund einer längeren mittleren Verweilzeit der Moleküle an der Oberfläche zu einer zunehmenden Anpassung der inneren Energieverteilung an die Oberflächentemperatur.

Das "weichere" Platin-Gitter hingegen besitzt eine im Vergleich zu Graphit niedrigere Debye-Temperatur von etwa 220 K und bietet auftreffenden NO-Molekülen wesentlich bessere Möglichkeiten zur Energiedissipation im Festkörper durch Anregung von Phononen oder Elektron-Loch-Paaren. Daher ist die Haftwahrscheinlichkeit für NO-Moleküle hoch (90 %) /60/. Weil mit abnehmender Oberflächentemperatur die NO-Gleichgewichtsbedeckung auf der Oberfläche zunimmt, beobachtet man einen Übergang von einer Chemisorptions- zu einer Precursorwechselwirkung. Beide Prozesse weisen Trapping-Desorptions-Verhalten auf; die innere Energieverteilung der desorbierten Moleküle zeigt, daß die Teilchen an der Oberfläche die Erinnerung an ihre Eingangsenergie verlieren.

Im Precursor-Zustand, das heißt in zweiter Schicht auf einer adsorbier-ten "NO-Unterlage" können sich die Moleküle in ihren inneren Freiheits-graden vollständig an die Oberflächentemperatur anpassen. Chemisorbier-te Moleküle jedoch desorbieren mit einer gegenüber der Oberfläche "käl-teren" Rotationsverteilung. Dies läßt sich mit einer gehinderten Rota-tion gebundener NO-Moleküle erklären, deren Energieinhalt von den Eigen-schaften der Molekül-Substrat-Bindung festgelegt ist.

Bei einer Vorbedeckung der Platin-Oberfläche mit Sauerstoffatomen wird die NO-Substrat-Bindung - wie die innere Energieverteilung gestreuter Moleküle qualitativ zeigt - durch die Sauerstoff-Koadsorbate geschwächt. Aus der Abhängigkeit der Rotationsverteilung von der kinetischen Ein-gangsenergie der Moleküle erkennt man, daß eine Sauerstoffschicht auf-treffenden NO-Molekülen weniger Möglichkeit zur Energiedissipierung bie-tet als die Platin-Oberfläche selbst.

Wie die Ergebnisse zeigen, erweist sich die Laserspektroskopie als viel-versprechende Methode zum Studium der Gas-Oberflächen-Wechselwirkung. Mit Hilfe des Lasers wurden parallel zu den vorliegenden Untersuchungen mittlerweile eine ganze Reihe von Experimenten ähnlicher Thematik durch-geführt, die sich mit der Diagnostik innerer Energieverteilungen von an Oberflächen gestreuten oder desorbierten NO-Molekülen beschäftigten. Übereinstimmend ließen sich bei beinahe allen Streu- oder Desorptions-experimenten die Rotationsenergieverteilungen der Moleküle nach dem Oberflächenkontakt durch Boltzmann-Verteilungen beschreiben, deren Tem-peratur niedriger war als die der Oberfläche.

Bei der Streuung von NO-Molekülen einer effusiven Quelle an einer Ag(111)-Oberfläche fanden McCLELLAND et al. /113/ eine nur schwache Ab-hängigkeit der Rotationsverteilung von der Oberflächentemperatur; der Meßfehler bei diesem Experiment war allerdings von beträchtlicher Größe.

Das Streuverhalten von CO-Molekülen an einer LiF(001)-Oberfläche erwies sich, wie HEPBURN et al. /114/ zeigten, als unabhängig von der kineti-schen Eingangsenergie und vom Einfallswinkel der Moleküle zur Oberflä-chennormalen. Im Vergleich zu CO trat bei der Streuung von HF an dersel-ben LiF(001)-Probe eine relativ größere Abweichung der Rotationstempla-tur von der Oberflächentemperatur auf /115/. Bei beiden Experimenten konnten allerdings über die Stärke der Wechselwirkung und die Natur des Streuprozesses keine klaren Aussagen gemacht werden.

Eine umfangreiche Untersuchung der Energieabhängigkeit des direkt inelastischen Streuverhaltens von NO an einer Ag(111)-Oberfläche wurde von KLEYN et al. /116/ durchgeführt. Sie fanden bei kinetischen Eingangsenergien oberhalb von 2000 cm^{-1} eine bimodale Verteilung in der Rotationsbesetzung der gestreuten Moleküle. Während sich die Besetzung niedriger Rotationszustände mit bis zu etwa 800 cm^{-1} innerer Energie durch eine Boltzmann-Verteilung beschreiben läßt, weist die Besetzungsdichte Verteilung höherer Rotationszustände ein breites Maximum auf. Die Rotationstemperatur des Boltzmann-Anteils läßt sich in etwa mit der kinetischen Energie der Moleküle bezüglich der Oberflächennormalen skalieren. Bei Molekülen mit hoher Rotationsenergie jedoch ist die Besetzung im $\Pi_{1/2}$ - und $\Pi_{3/2}$ -Zustand etwa gleich /117/. In diesem Bereich ließ sich eine Rotationspolarisation feststellen /118/; der Drehimpulsvektor gestreuter Moleküle ist dabei vornehmlich parallel zur Oberfläche orientiert.

Zusammenfassend wird die Boltzmann-Struktur einem Streukanal mit stärkerer Oberflächenwechselwirkung zugeschrieben, die "Regenbogenstruktur" bei höheren Drehimpulszuständen dagegen einem Streukanal, in dem der Drehimpulsübertrag an der Oberfläche rein impulsiv erfolgt und daher klassisch behandelt werden kann.

In der vorliegenden Untersuchung der schwach inelastischen Wechselwirkung von NO mit Graphit wurde keine Regenbogenstruktur beobachtet. Ein Grund dafür mag sein, daß die kinetische Eingangsenergie mit maximal 1800 cm^{-1} dazu einfach nicht hoch genug war. Bei dieser Energie gehorchte die Besetzung der Rotationszustände bis zur Nachweisgrenze bei etwa 1100 cm^{-1} innerer Energie einer Boltzmann-Verteilung, deren Temperatur - anders als bei KLEYN et al. - unabhängig vom Einfallswinkel skalierbar war. Bei der Streuung von NO an der Ag(111)-Oberfläche deutet die starke Abhängigkeit der Rotationsendbesetzung vom Einfallswinkel der Moleküle darauf hin, daß Kräfte, die in Richtung der Oberflächennormalen wirken, entscheidende Bedeutung für den Rotationsübertrag besitzen. Die an Graphit erhaltenen Ergebnisse deuten auf andere Verhältnisse bei der NO-Wechselwirkung hin; der Grund dafür liegt möglicherweise in einer gegenüber der Silberoberfläche unterschiedlichen Elektronendichte Verteilung an der Graphitoberfläche, wodurch orientierende Kräfte an Graphit eine nur untergeordnete Rolle spielen.

Überwiegend impulsive Effekte bei der Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung wurden von HAYDEN und DIEBOLD mit Hilfe von resonanter Vielphotonenionisation beobachtet /119/. Rotationskalte NO-Moleküle mit rund 2200 cm^{-1} kinetischer Energie wiesen nach der Streuung an einer auf 77 K gekühlten Kupferoberfläche eine Rotationstemperatur von etwa 230 K auf. Bei Raumtemperaturverhältnissen waren Rotations- und Oberflächentemperatur gleich. Bei einer Verringerung der kinetischen Eingangsenergie auf etwa 400 cm^{-1} war nach dem Oberflächenkontakt keine Änderung der Eingangsrotationsverteilung festzustellen. Es konnte jedoch weder über den Zustand der Oberfläche noch über die Natur des Streuprozesses eine Aussage gemacht werden.

Eine zweite Gruppe von Experimenten beschäftigte sich mit der inneren Energieverteilung von desorbierten Teilchen.

CAVANAGH und KING fanden, daß NO-Moleküle bei thermischer Desorption von einer NO-bedeckten Ru(001)-Oberfläche eine Rotationstemperatur von etwa 235 K besitzen, was deutlich niedriger ist als die mittlere Oberflächen-temperatur von 455 K /120/. Eine mit schmaler Laserbandbreite ($0,02\text{ cm}^{-1}$) durchgeführte Analyse des Dopplerprofils einer molekularen Rotationslinie zeigte, daß bei den desorbierten Molekülen auch die Verteilung der zur Oberfläche tangentialen Geschwindigkeitskomponenten durch dieselbe Temperatur von 235 K charakterisiert werden kann /121/.

Obwohl an Ruthenium die Desorptionsenergie für NO vergleichbar ist mit dem Wert an einer Platin(111)-Oberfläche, ist die Rotationstemperatur der von der Ru(001)-Oberfläche desorbierten Moleküle vergleichsweise niedriger als im Fall von Platin. Man darf jedoch nicht übersehen, daß an Ruthenium eine Schicht dissoziativ und molekular gebundener NO-Moleküle vorliegt, wodurch die Rotationstemperatur desorbierter NO-Partikel - analog zum Fall der sauerstoffbedeckten Platinoberfläche - erniedrigt werden kann.

Von ASSCHER et al. /122/ wurde die Desorption von NO-Molekülen von einer Pt(111)-Oberfläche unter ähnlichen Bedingungen untersucht wie im vorliegenden Experiment - jedoch mit Hilfe von resonanter Zwei-Photonen-Ionisation. Dank der Empfindlichkeit der Nachweismethode ließ sich erstmals eine Schwingungsanregung desorbierter Moleküle nachweisen. Dabei wurde festgestellt, daß die Moleküle analog zur Rotation auch in der Vibration eine gegenüber der Oberfläche kältere Besetzungsdichteverteilung besitzen. Für eine Abtastung der Rotationsbesetzungsdichteverteilung erwies sich die mit 2 cm^{-1} verhältnismäßig hohe Laserbandbreite als nachteilig,

weil eine Auflösung einzelner Rotationslinien von NO damit kaum möglich ist. Die an die erhaltenen Spektren angepaßten Werte für die Rotations-temperatur zeigen jedoch eine befriedigende Übereinstimmung mit dem im vorliegenden Experiment - unter linearen Bedingungen - gefundenen Verhalten der Rotation in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur.

Mit Hilfe des Lasers konnte in einer vergleichsweise kurzen Zeitspanne eine Fülle von Informationen über Elementarvorgänge an Festkörperoberflächen gewonnen werden. Vor allem die Ergebnisse, die unter für die Oberfläche definierten Bedingungen erhalten wurden, zeigen, daß die Besetzung innerer Energiezustände zweiatomiger Moleküle nach einem Oberflächenkontakt stark von der Natur der Oberfläche und vom zugrundeliegenden Wechselwirkungsprozeß abhängt; die entscheidenden Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Dominieren schwach inelastische Prozesse, wie zum Beispiel bei der Wechselwirkung von NO mit Graphit- oder Silberoberflächen, so läßt sich ein starker Einfluß der kinetischen Eingangsenergie der Moleküle auf die Rotationsverteilung nach dem Oberflächenkontakt beobachten.

Bei Trapping-Prozessen geht, wie beispielsweise die Wechselwirkung von NO mit Pt(111) zeigt, die Erinnerung an die Eingangsparameter der Moleküle verloren und die Oberfläche allein prägt die innere Energieverteilung der desorbierten Teilchen.

Eine ähnliche Abhängigkeit ließ sich bereits bei der Untersuchung der Geschwindigkeitsverteilung gestreuter Moleküle beobachten (siehe dazu Kap. III. 2.). Die innere Energieverteilung desorbierter Moleküle ist jedoch merklich kälter als die Oberfläche. Das Argument, allein eine ausreichend lange Verweilzeit an der Oberfläche gewährleiste eine völlige Anpassung aller molekularen Freiheitsgrade an das Wärmebad des Festkörpers, verliert damit seine Gültigkeit.

Von einem umfassenden Verständnis der Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung ist man selbst bei Kenntnis aller bisher diskutierter Experimente und der dazu gelieferten Deutungsversuche noch weit entfernt. Allgemein lassen sich die Experimente, mag es sich um schwach inelastische oder Desorptions-Effekte handeln, mit Hilfe von plausiblen Modellvorstellungen erklären; eine geeignete theoretische Beschreibung jedoch muß erst noch entwickelt werden. Bei allen bislang existierenden Theorien (siehe dazu Kap. II. 3.) geht man zur Formulierung von Gas-Oberflächenprozessen überwiegend von einer impulsiven Wechselwirkung aus, bei der die Beteiligung

von Phononen in Oberfläche und im Festkörper vernachlässigt wird. Dies entspricht natürlich nicht dem tatsächlichen physikalischen Vorgang. Stimuliert durch die Vielfalt der Experimente zur Diagnostik der Rotationsenergieverteilung in gestreuten oder desorbierten zweiatomigen Molekülen werden zur Zeit Versuche unternommen, die gefundenen Verteilungen auf quantenmechanischer Basis zu erklären.

In der Theorie von GADZUK et al. /123/ wird die dynamische Kopplung eines zweiatomigen Moleküls an eine Oberfläche mit Hilfe des Formalismus eines gehinderten starren Rotators beschrieben, der in einem sich konisch verjüngenden Potential gebundene Zustände besitzt. Wird die Kopplung gelöst, so verteilt sich die kinetische Nullpunktsenergie, die der gehinderte Rotator aufgrund seiner Orientierung besitzt, auf Eigenzustände des freien Rotators um. Der Überlapp der Wellenfunktionen des gehinderten und des freien Rotators, versehen mit einem Boltzmann-Faktor, regelt die Energieumverteilung in die freie Rotation. Die analytische Rechnung ergibt, daß ein kleinerer Konuswinkel des Potentials - gleichbedeutend mit einer stärkeren Orientierung des Moleküls an der Oberfläche - zu einer wärmeren Rotationsenergieverteilung führt. Die Besetzungsdichteverteilung weist ein bimodales Verhalten auf, wobei niedrige Rotationszustände ($J'' < 4\frac{1}{2}$) durch eine Rotationstemperatur beschrieben werden können.

Die Theorie besagt, daß ausschließlich die orientierungsbedingte kinetische Nullpunktsenergie des Rotators und nicht seine thermische Energie für die Rotationsendverteilung verantwortlich ist. Obwohl die experimentell bislang gefundenen Rotationsverteilungen qualitativ wiedergegeben werden, schließt der Formalismus eine mögliche Wechselwirkung des Rotators mit Festkörperanregungen von vornherein aus. Auch eine Umwandlung von kinetischer Eingangsenergie gestreuter Moleküle in Rotationsenergie wird von der Theorie nicht erfaßt.

Eine Beschreibung auch dynamischer Streuvorgänge wird in der Theorie von DOYEN /124/ geliefert; gegenüber dem zuvor besprochenen Formalismus sind hier alle Freiheitsgrade des Moleküls und die Anregungszustände des Festkörpers und der Oberfläche mit berücksichtigt. Kernpunkt des Modells ist das Bild einer Deformationsresonanz. Ein Molekül übt bei der Annäherung an den Festkörper - abhängig vom Abstand und von der Orientierung zur Oberfläche - eine Kraft auf das Festkörpergitter aus, was zu einer vorübergehenden lokalen Deformation des Gitters führt. Dabei befindet sich

das Molekül kurzzeitig in einem gebundenen Zustand. Die Deformation relaxiert, wobei Phononenerzeugung oder -vernichtung stattfindet. Das Molekül kann dabei entweder seine kinetische Energie verlieren und an der Oberfläche haften bleiben oder mit unterschiedlicher Translations- und Rotationsenergie zurückgestreut werden. Die Wahrscheinlichkeit für die Besetzung eines Anregungszustandes ist dann vorgegeben einmal durch den Überlapp der Wellenfunktion der Deformationsresonanz mit den Wellenfunktionen des freien Systems aus Molekül und Phonon. Dazu tritt ein Term, der mehrfache Wechselwirkungen zwischen Molekül und Oberfläche erfaßt, und ein weiterer Faktor, der die Zustandsdichte im freien Molekül beschreibt. Multipliziert man diese beiden Terme mit dem Überlappintegral der Phonon-Wellenfunktion im deformierten und im relaxierten Zustand des Festkörpergitters, so erhält man eine exponentielle Abhängigkeit von der Gesamtenergie des gestreuten Moleküls; auf diese Art werden beispielsweise die beobachteten Boltzmann-Verteilungen bei niedrigen Rotationszuständen erklärt. Die Übergangswahrscheinlichkeiten fallen exponentiell mit der gesamten inneren Energie des Endzustandes ab; dies liefert - im Gegensatz zur Theorie von GADZUK et al. - auch eine Erklärung für die gleiche Temperatur in Rotation und Feinstruktur der gestreuten NO-Moleküle.

Von einer umfassenden Gültigkeit der hier beschriebenen Modellvorstellungen, die anschauliche Bilder von Desorption und Streuprozess zu liefern versuchen, wird man jedoch erst sprechen können, wenn nicht nur vorhandene Ergebnisse modelliert werden, sondern wenn auch Voraussagen getroffen werden können, die einer experimentellen Überprüfung standhalten. Als Testfall bietet sich beispielsweise das Energieaustauschverhalten schwingungsangeregter Moleküle beim Kontakt mit Festkörperoberflächen an, ein Thema, zu dem bereits entsprechende Vorhersagen /125/ und erste experimentelle Ergebnisse /127/ vorliegen. Für diesbezügliche Experimente besitzt wiederum das NO-Molekül eine besondere Eignung, da sowohl das erste wie auch das zweite Vibrationsniveau (bei etwa 1900 cm^{-1} beziehungsweise bei etwa 3700 cm^{-1}) mit Hilfe eines Spin-Flip-Raman-Lasers /126/ beziehungsweise mit Hilfe eines Farbzentren-Lasers /86/ zustandsselektiv angeregt werden können.

IX. Literaturverzeichnis

- /1/ G. Ertl and J. Küppers, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", Verlag Chemie, Weinheim (1974)
- /2/ J.N. Smith, Jr., Surface Sci. 34 (1973), 613
- /3/ J.P. Toennies, Appl. Phys. 3 (1974), 91
- /4/ G.A. Somorjai and S.B. Brumbach, CRC Solid State Mat. Sci. 4 (1974), 429
- /5/ W.H. Weinberg, Adv. Coll. Interf. Sci. 4 (1975), 301
- /6/ S.T. Ceyer and G.A. Somorjai, Ann. Rev. Phys. Chem. 28 (1977), 477
- /7/ M.J. Cardillo, Ann. Rev. Phys. Chem. 32 (1981), 331
- /8/ E.K. Grimmelmann, J.C. Tully and M.J. Cardillo, J. Chem. Phys. 72 (1979), 1039
- /9/ H. Wilsch in "Topics in Surface Chemistry", ed. E. Kay and P.S. Bagus, Plenum Press (1975), 135
- /10/ K.H. Rieder and T. Engel, Phys. Rev. Letters 43 (1979), 373
- /11/ F. Brusdeylins, R.B. Doak and J.P. Toennies, Phys. Rev. Letters 44 (1980), 1417
- /12/ D.J. Auerbach, C. Becker, J. Cowin and L. Wharton, Appl. Phys. 14 (1977), 141
- /13/ K.C. Janda, J.E. Hurst, C.A. Becker, J.P. Cowin, L. Wharton and D.J. Auerbach, Surface Sci. 93 (1980), 270
- /14/ R.G. Rowe and G. Ehrlich, J. Chem. Phys. 63 (1975), 4648
- /15/ G. Boato, P. Cantini and R. Tatarek, J. Chem. Phys. 65 (1976), 544
- /16/ W. Allison and B. Feuerbacher, Phys. Rev. Letters 45 (1980), 2040
- /17/ D.J. Marsden, Adv. Appl. Mech. Suppl. 3, Vol. II (1966), 566
- /18/ V. Ramesh and D.J. Marsden, Vacuum 24 (1974), 291
- /19/ R.P. Thorman, D. Anderson and S.L. Bernasek, Phys. Rev. Letters 44 (1980), 74
- /20/ H. Walther, ed., "Laser Spectroscopy of Atoms and Molecules" in "Topics of Applied Physics", Vol. 2, Springer Verlag, Berlin (1975)

- /21/ J.L. Kinsey, Ann. Rev. Phys. Chem. 28 (1977), 349
- /22/ J.E. Lennard-Jones, Trans. Far. Soc. 28 (1932), 28
- /23/ P.J. Kisliuk, J. Phys. Chem. Solids 3 (1957), 95
- /24/ R. Brako and D.M. Newns, Vacuum 32 (1982), 39
- /25/ R.M. Logan and R.E. Stickney, J. Chem. Phys. 44 (1966), 195
- /26/ J.D. Doll, J. Chem. Phys. 59 (1973), 1038
- /27/ W.L. Nichols and J.H. Weare, J. Chem. Phys. 62 (1975), 3754
- /28/ W.L. Nichols and J.H. Weare, J. Chem. Phys. 63 (1975), 379
- /29/ W.L. Nichols and J.H. Weare, J. Chem. Phys. 66 (1977), 1075
- /30/ G. Wolken, J. Chem. Phys. 62 (1975), 2730
- /31/ U. Garibaldi, A.C. Levi, R. Spadacini and G.E. Tommei,
Surface Sci. 55 (1976), 40
- /32/ R.B. Gerber, A.T. Yinnon, Y. Shimoni and D.J. Kouri,
J. Chem. Phys. 73 (1980), 4397
- /33/ C.J. Ray and J.M. Bowman, J. Chem. Phys. 66 (1977), 1122
- /34/ J.C. Polanyi and R.J. Wolf, Ber. Bunsenges. Phys. Chem.
86 (1982), 356
- /35/ S.A. Adelman and D.J. Doll, Acc. Chem. Res. 10 (1977), 378
- /36/ J.C. Tully, Acc. Chem. Res. 14 (1981), 188
- /37/ J.C. Tully, C.W. Muhlhausen and L.R. Ruby,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86 (1982), 433
- /38/ K.C. Janda, J.E. Hurst, C.A. Becker, J.P. Cowin, D.J. Auerbach
and L. Wharton, J. Chem. Phys. 72 (1980), 2403
- /39/ J.R. Arthur and T.R. Brown, J. Vac. Sci. Technol. 12 (1975), 200
- /40/ W.L. Guthrie, T.H. Lin, S.T. Ceyer and G.A. Somorjai,
J. Chem. Phys. 76 (1982), 6398
- /41/ E.P. Muntz, Phys. Fluids 5 (1962), 80
- /42/ R. Engleman, Jr. and P.E. Rouse, J. Mol. Spectry. 37 (1971), 240 .
- /43/ R.G. Bray, R.M. Hochstrasser and J.E. Wessel,
Chem. Phys. Letters 27 (1974), 167

- /44/ H. Zacharias, A. Anders, J.B. Halpern and K.H. Welge,
Opt. Commun. 19 (1976), 19 (1976), 116
- /45/ R. Wallenstein and H. Zacharias, Opt. Commun. 25 (1978), 363
- /46/ H. Zacharias, J.B. Halpern and K.H. Welge,
Chem. Phys. Letters 43 (1976), 41
- /47/ R.J. Spindler, L. Isaacson and T. Wentink, JQSRT 10 (1969), 3169
- /48/ E.T. Antropov, V.N. Kolesnikov, L.Ya. Ostrovskaya and N.N. Sobolev,
Opt. Spectroscopy (USSR) 22 (1967), 109
- /49/ C.K. Rhodes, ed., "Excimer Lasers" in "Topics in Applied Physics",
Vol. 30, Springer Verlag, Berlin (1979)
- /50/ T.W. Hänsch, Appl. Optics 11 (1972), 895
- /51/ N. Bloembergen, "Nonlinear Optics", Benjamin, New York (1965)
- /52/ C.F. Dewey, Jr., W.R. Cook, Jr., R.T. Hodgson and J.J. Wynne,
Appl. Phys. Letters 26 (1975), 714
- /53/ T. Engel, J. Chem. Phys. 69 (1978), 373
- /54/ C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers and J. Segner,
Surface Sci. 107 (1981), 220
- /55/ D. Golomb, R.E. Good and R.F. Brown, J. Chem. Phys. 52 (1970), 1545
- /56/ G. Ertl, Surface Sci. 89 (1979), 525
- /57/ P.L. Walker, L. Austin and J. Tutjin in "Chemistry and Physics of
Carbon", Vol. I, ed. P.L. Walker, Marcel Dekker, New York (1965),
p. 327
- /58/ D.L. Smith and R.P. Merrill, J. Chem. Phys. 52 (1970), 5861
- /59/ G. Boato, P. Cantini and P. Tatarek,
Phys. Rev. Letters 40 (1978), 887
- /60/ C.T. Campbell, G. Ertl and J. Segner, Surface Sci. 115 (1982), 309
- /61/ H. Herz, H. Conrad and J. Küppers,
J. Phys. E: Sci. Instrum. 12 (1979), 369
- /62/ J.M. Brown, J.T. Hougen, K.P. Huber, J.W. Johns, I. Kopp,
H. Lefebvre-Brion, A.J. Merer, D.A. Ramsay, J. Rostas and
R.N. Zare, J. Mol. Spectry. 55 (1975), 500

- /63/ M.P. Sinha, C.D. Caldwell and R.N. Zare,
J. Chem. Phys. 61 (1974), 491
- /64/ G. Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules",
Van Nostrand, New York (1950)
- /65/ D.B. Keck and C.D. Hause, J. Mol. Spectry. 26 (1968), 163
D.B. Keck and C.D. Hause, J. Chem. Phys. 49 (1968), 3458
- /66/ D.H. Levy, L. Wharton and R.E. Smalley in "Chemical and
Biochemical Applications of Lasers", Vol. 2, ed. C.B. Moore,
Academic Press, New York (1977), p. 1
- /67/ H. Zacharias, R. Schmiedl and K.H. Welge,
Appl. Phys. 21 (1980), 127
- /68/ D.R. Miller and R.P. Andres, J. Chem. Phys. 46 (1967), 3418
- /69/ R. Poulsen and D.R. Miller, Proc. 10th Int. Symp. Raref. Gas
Dynamics, Vol. 2 (1977), 899
- /70/ R.A. Larsen, S.K. Neoh and D.R. Herschbach,
Rev. Sci. Instrum. 45 (1974), 1511
- /71/ W.J. Siekhaus, R.H. Jones and D.R. Olander,
J. Appl. Phys. 41 (1970), 4392
- /72/ C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers and J. Segner,
Surface Sci. 107 (1981), 207
- /73/ A. Kantrowitz and J. Grey, Rev. Sci. Instrum. 22 (1951), 328
- /74/ D.H. Levy, Ann. Rev. Phys. Chem. 31 (1980), 197
- /75/ E. Forte and H. Van den Bergh, Chem. Phys. 30 (1978), 325
- /76/ P.V. Marrone, Phys. Fluids 10 (1967), 521
- /77/ A. Herrmann, S. Leutwyler, E. Schuhmacher and L. Wöste,
Chem. Phys. Letters 52 (1977), 418
- /78/ K. Bergmann, U. Hefter and J. Witt, J. Chem. Phys. 72 (1980), 4777
- /79/ D. Bassi, A. Boschetti, S. Marchetti, G. Scoles and M. Zen,
J. Chem. Phys. 74 (1981), 2221
- /80/ D.E. Pritchard, N. Smith, R.D. Driver and T.A. Brunner,
J. Chem. Phys. 70 (1979), 2115

- /81/ A.E. DePristo, S.D. Augustin, R. Ramaswamy and H. Rabitz,
J. Chem. Phys. 71 (1979), 850
- /82/ M. Wainger, I. Al-Agil, T.A. Brunner, A.W. Karp, N. Smith
and D.E. Pritchard, J. Chem. Phys. 71 (1979), 1977
- /83/ T.A. Brunner, N. Smith, A.W. Karp and D.E. Pritchard,
J. Chem. Phys. 74 (1981), 3324
- /84/ H. Rabitz and S. Lam, J. Chem. Phys. 63 (1975), 3532
- /85/ K. Koura, Phys. Fluids 24 (1981), 401
- /86/ A.S. Sudbø and M.M.T. Loy, Chem. Phys. Letters 82 (1981), 135
A.S. Sudbø and M.M.T. Loy, J. Chem. Phys. 76 (1982), 3646
- /87/ H. Zacharias, M.M.T. Loy, P.A. Roland and A.S. Sudbø,
Appl. Phys. B 28 (1982), 113
- /88/ H.W. Lülf and P. Andresen, submitted for publication
- /89/ B. Lang, Surf. Sci. 53 (1975), 317
- /90/ C.E. Brown and P.G. Hall, J. Coll. Interf. Sci. 42 (1973), 334
- /91/ J. Frenkel, Z. Phys. 26 (1924), 117
- /92/ S. Glasstone, K.J. Laidler and H. Eyring, "The Theory of Rate
Processes", McGraw-Hill, New York (1941)
- /93/ D. Menzel, "Desorption Phenomena" in "Topics in Applied Physics",
Vol. 4, ed. R. Gomer, Springer Verlag, Berlin (1975)
- /94/ B.E. Wilcomb and P.J. Dagdigian, J. Chem. Phys. 67 (1977), 3829
- /95/ P.J. Dagdigian, B.E. Wilcomb and M.H. Alexander,
J. Chem. Phys. 71 (1979), 1670
- /96/ P.J. Dagdigian and M.H. Alexander, J. Chem. Phys. 72 (1980), 6513
- /97/ J.A. Barnes, M. Keil, R.E. Kutina and J.C. Polanyi,
J. Chem. Phys. 76 (1982), 913
- /98/ P. Andresen, H. Joswig, H. Pauly and R. Schinke,
J. Chem. Phys. 77 (1982), 2204
- /99/ R. Nicklow, N. Wakabayashi and H.G. Smith,
Phys. Rev. B 5 (1972), 4951
- /100/ R.W. Gurney, Phys. Rev. 88 (1952), 465

- /101/ J. Harris and B. Kasemo, Surface Sci. 105 (1981), L 281
- /102/ T.H. Lin and G.A. Somorjai, Surface Sci. 107 (1981), 573
- /103/ J. Serri, M.J. Cardillo and G.E. Becker,
J. Chem. Phys. 77 (1982), 2175
- /104/ W. Vielhaber, private communication
- /105/ J. Segner, W. Vielhaber and G. Ertl, Isr. J. Chem. (in press)
- /106/ D.A. King, J. Vac. Sci. Technol. 17 (1980), 241
- /107/ R. Gomer, Disc. Faraday Soc. 28 (1959), 23
- /108/ P. Avouris, D. Schmeisser and J.E. Demuth,
Phys. Rev. Letters 48 (1982), 199
- /109/ S. Andersson and J. Harris, Phys. Rev. Letters 48 (1982), 545
- /110/ J.L. Gland and B.A. Sexton, Surface Sci. 94 (1980), 355
- /111/ M.J. Cardillo, M. Balooch and R.E. Stickney,
Surface Sci. 50 (1975), 263
- /112/ G. Armand, P. Masri and L. Dobrzynski,
J. Vac. Sci. Technol. 9 (1971), 705
- /113/ G.M. McClelland, G.D. Kubiak, H.G. Rennagel and R.N. Zare,
Phys. Rev. Letters 46 (1981), 831
- /114/ J.W. Hepburn, F.J. Northrup, G.L. Ogram, J.C. Polanyi and
J.M. Williamson, Chem. Phys. Letters 85 (1982), 127
- /115/ D. Ettinger, K. Honma, M. Keil and J.C. Polanyi,
Chem. Phys. Letters 87 (1982), 413
- /116/ A.W. Kleyn, A.C. Luntz and D.J. Auerbach,
Phys. Rev. Letters 47 (1981), 1169
- /117/ A.C. Luntz, A.W. Kleyn and D.J. Auerbach,
J. Chem. Phys. 76 (1982), 4273
- /118/ A.C. Luntz, A.W. Kleyn and D.J. Auerbach,
Phys. Rev. B 25 (1982), 737
- /119/ J.S. Hayden and G.J. Diebold, J. Chem. Phys. 77 (1982), 4767
- /120/ R.R. Cavanagh and D.S. King, Phys. Rev. Letters 47 (1981), 1829
- /121/ D.S. King and R.R. Cavanagh, J. Chem. Phys. 76 (1982), 5634

- /122/ M. Asscher, W.L. Guthrie, T.H. Lin and G.A. Somorjai,
Phys. Rev. Letters 49 (1982), 76
- /123/ J.W. Gadzuk, U. Landman, E.J. Kuster, C.L. Cleveland and
R.N. Barnett, Phys. Rev. Letters 49 (1982), 426
- /124/ G. Doyen, to be published
- /125/ A.O. Bagawan, L.H. Beard, R.B. Gerber and D.J. Kouri,
Chem. Phys. Letters 84 (1981), 339
- /126/ S.D. Smith, "High Resolution Infra-Red Spectroscopy: The Spin-
Flip Raman Laser", Proc. Symp. on "Very High Resolution
Spectroscopy", Royal Society, London (1974)
- /127/ H. Zacharias, M.M.T. Loy and P.A. Roland,
Phys. Rev. Letters 49 (1982), 1790

An dieser Stelle möchte ich danken

- Herrn Prof. Dr. H. Walther für die Anregung und Förderung dieser interessanten Arbeit und für seine richtungsweisenden Vorschläge und anregenden Diskussionen
- Herrn Prof. Dr. G. Ertl für die Möglichkeit, das Experiment an seinem Institut durchführen zu können, und für die gastfreundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis
- Herrn Dr. J. Häger und Herrn Dr. W. Krieger für ihre tatkräftige Hilfestellung in der Anfangsphase des Experiments und für zahlreiche wichtige Diskussionen
- Herrn Dr. J. Segner und Herrn Dipl. Chem. W. Vielhaber für die fruchtbare Zusammenarbeit und ihre hilfreiche Unterstützung bei der Durchführung der Messungen
- Herrn G. Baiker und Herrn C. Geisreiter für ihre wertvolle technische Unterstützung
- den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt des MPQ und der Glasbläserwerkstatt des IPP für ihre sorgfältige Arbeit
- Frau J. Pfister für die Erstellung der Zeichnungen

Lebenslauf

Name	Ferdinand Frenkel
Geburtsdatum	25. Oktober 1950
Geburtsort	Waldenburg/Schlesien
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig
Eltern	Alfred Frenkel, Rentner Eva-Maria Frenkel
Ausbildungsweg	
1957 - 1961	Volksschulbesuch in Waldenburg/Schlesien, Neuburg/Donau und Augsburg
1961 - 1970	Besuch des neusprachlichen Peutinger-Gymnasiums in Augsburg
Juni 1970	Abitur
1970 - 1978	Studium der Physik an der Technischen Universität München/Garching
Oktober 1971	Diplomvorprüfung 1. Teil
April 1973	Diplomvorprüfung 2. Teil
Juli 1976	Diplomhauptprüfung
1977 - 1978	Diplomarbeit
April 1979	Beginn des Promotionsstudiums für Physik an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Berufstätigkeit	
1979 - 1982	Wissenschaftliche Hilfskraft mit Hochschul- abschluß (Stipendiat) am Max-Planck- Institut für Quantenoptik
seit Mai 1982	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Quantenoptik

